Über die Isomerieverhältnisse von alkylierten und chlorierten Pyrazolen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde einer Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

Kurt Bähr

aus Cassel

Marburg 1926

Universitäts-Buchdruckerei Joh. Aug. Koch (Dr. C. Hitzeroth)

Von der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg
als Dissertation angenommen am 16. Juli 1926.

Tag der mündlichen Prüfung: 2. August 1926.

Berichterstatter:
Geh. Regierungsrat Professor Dr. K. v. Auwers

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

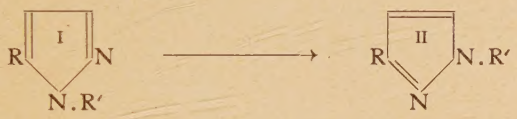
Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554609_0031

Theoretischer Teil.

Als vorliegende Arbeit begonnen wurde, nahm man auf Grund der Untersuchungen von v. Auwers und Broche[1]) an, daß, 1, 5-Dialkylpyrazole (I) unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht existenzfähig sind, sondern sich sofort in die isomeren 1, 3-Derivate (II) umlagern.



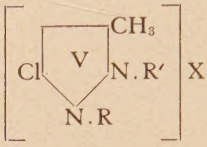
Diese Unbeständigkeit der 1, 5-Dialkylpyrazole schien aber bei den in 5- oder 3-Steilung chlorierten Pyrazolen nicht zu bestehen, denn Rojahn[2]) hatte sowohl das 1, 3-Dimethyl-5-chlor-pyrazol (III), als auch das isomere 1, 5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol (IV) dargestellt.

Diese anscheinend tiefgreifende Veränderung der Stabilitätsverhältnisse der alkylierten Pyrazole wurde dem Eintritt des Chloratoms in den Pyrazolkern zugeschrieben.

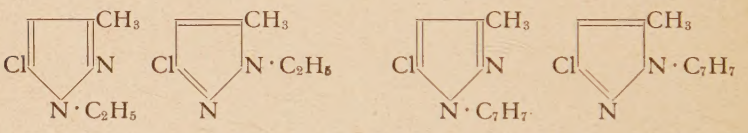
Da die Beobachtungen Rojahns in großem Gegensatz zu dem Verhalten der nicht chlorierten Dialkylpyrazole standen, wurde die Konstitution der Rojahn'schen Verbindungen durch Niemeyer[3]) im hiesigen Institut einwandfrei festgestellt, auch das chemische Verhalten dieser Sub-

1) Ber. 55, 3380 (1922).
2) Ber. 55, 2959 (1922).
3) J. pr. (2) 110, 153 (1925).

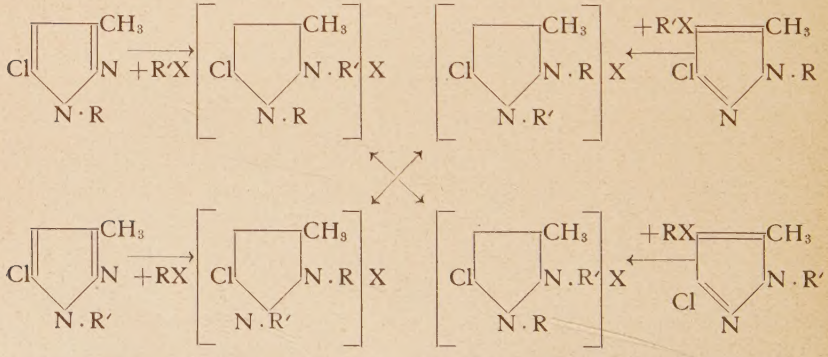
stanzen genauer untersucht, insbesondere die Bildung und Spaltung quartärer Salze, die durch Anlagerung von Halogenalkylen erhalten wurden. Das Halogen tritt hierbei nicht an ein bestimmtes Stickstoffatom, sondern wird nach Formel V als onogen an den Pyrazolkern gebunden betrachtet.



Die Arbeit Niemeyers lieferte folgendes Ergebnis: Bei der Methylierung des freien 3-Methyl-5-chlor-pyrazols entstehen regelmäßig beide Dimethylpyrazole in wechselnden Mengenverhältnissen nebeneinander, während das Natriumsalz bei genügendem Ausschluß von Feuchtigkeit nur das 1, 5-Derivat liefert. Ebenso erhält man durch Aethylieren und Benzylieren des 3-Methyl-5-chlor-pyrazols beide Isomere nebeneinander.

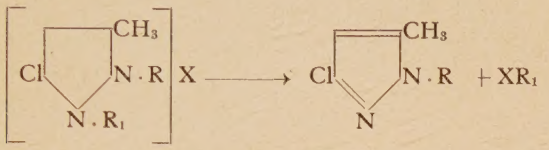


Ferner zeigte Niemeyer, daß bei der Anlagerung des gleichen Halogenalkyls an strukturisomere Pyrazole strukturverschiedene, durch Anlagerung passender, ungleicher Halogenalkyle dagegen »über Kreuz« identische, quartäre Salze entstehen, ähnlich wie bei den Indazolen[1]).



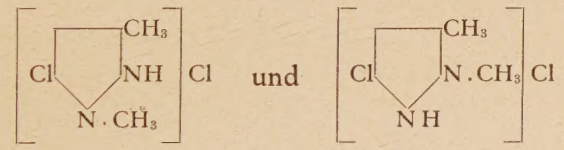
1) Ber. 53, 1186 (1920).

Bei der Spaltung der von Niemeyer hergestellten quartären Salze zeigte es sich, daß mit dem ionogen gebundenen Halogen nur das in Nachbarstellung zum Chlor befindliche Alkyl austritt.



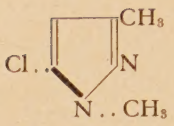
Dies steht im Widerspruch zu der Annahme, daß der elektrochemische Charakter der verschiedenen Substituenten in Pyrazolderivaten von entscheidendem Einfluß auf die Isomerieverhältnisse dieser Verbindungen sein könne. Man hätte erwarten müssen, daß das Isomere bevorzugt wird, bei dem sich das positive Methyl und das negative Chlor in Nachbarstellung befinden.

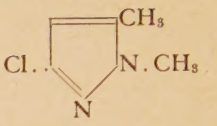
Der Spaltungsverlauf bei den isomeren Dimethyl-chlor-pyrazolen wird durch die verschiedene Basizität erklärt. Von den beiden Chlorhydraten



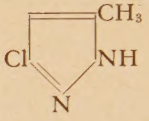
wird das letztere leichter gespaltet, also ist der Wasserstoff der Imidogruppe lockerer gebunden als im Isomeren. Es wird für die Methylgruppen in den gleichen Stellungen auch dasselbe gelten. Daher wird bei den dreifach methylierten quartären Salzen gerade das in Nachbarstellung zum Chlor stehende Methyl austreten und das 1,5-Derivat entstehen.

Eine andere Erklärung beruht auf der verschiedenen Valenzbeanspruchung von Wasserstoff und Chlor. Chlor braucht von der Affinität eines mit ihm verbundenen Kohlenstoffatoms vermutlich weniger als Wassertoff oder Alkyl. Die Valenzverteilung zeigen folgende Formelbilder:





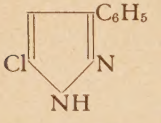
Auf Grund dieser Erklärung nimmt Niemeyer für das Methyl-chlor-pyrazol die nachstehende Form an:



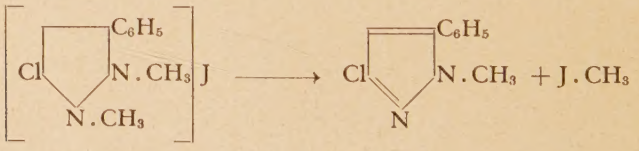
Die Arbeit Niemeyers zeigt also, daß im Gegensatz zu den nicht existenzfähigen, einfachen 1,5-Dialkyl-pyrazolen die 1,5-Dialkyl-3-chlor-pyrazole nicht nur beständig, sondern sogar bevorzugt sind.

Zu ähnlichen Ergebnissen kam Mauß[1]) bei der Untersuchung von Alkylderivaten des 3(5)-Phenyl-5(3)-chlor-pyrazols. Das am Kern befindliche »positive« Methyl ist durch das »negative« Phenyl ersetzt.

Das 3-Phenyl-5-chlor-pyrazol wurde methyliert, äthyliert und benzyliert und die Isomeren entstanden — je nach den



Versuchsbedingungen — einzeln oder nebeneinander. Die Bildung von quartären Salzen wurde scheinbar durch die Phenylgruppe erschwert, sodaß nur wenige Spaltungen vorgenommen werden konnten. Die Spaltungen lieferten ebenfalls nur die 1,5-Derivate, was auch durch die Valenzbeanspruchung des Chlors zu erklären ist.

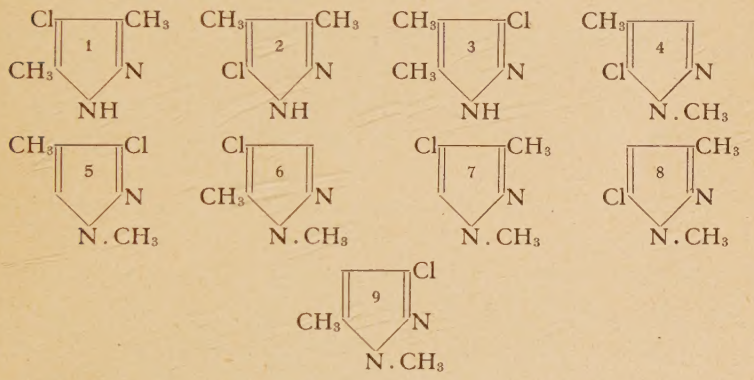


Auch hier scheint das Chlor die Bindekraft des benachbarten Stickstoffs so stark herabzusetzen, daß das an dieser Stelle befindliche Radikal abgespaltet wird. Eine ähnliche

1) J. pr. (2) 110, 204 (1925).

Wirkung der Phenylgruppe ist ausgeschlossen, da dieses Radikal viel von der Valenz des zugehörigen Kohlenstoffatoms beansprucht, sodaß diesem Kohlenstoffatom weniger Affinität zur Bindung des Stickstoffs übrig bleibt und daher der Stickstoff das Methyl fester binden kann. Auch die optischen Konstanten erlauben hier eine Entscheidung über die Konstitution der Isomeren im Gegensatz zu den Niemeyer'schen Dialkyl-5-chlor-pyrazolen.

Für die Dimethyl-chlor-pyrazole sind 9 struktur-isomere Formen möglich:



Von diesen 9 Körpern sind 8 und 9 von Niemeyer dargestellt worden. Die anderen Isomeren waren noch unbekannt. Meine Aufgabe bestand darin, diese noch fehlenden Dimethyl-chlor-pyrazole herzustellen, ihre Isomerieverhältnisse zu untersuchen und durch Darstellung und Spaltung quartärer Salze Aufschluß über bevorzugte Formen der Isomerenpaare zu erhalten. Auf die den Formeln 4 und 5 entsprechenden Substanzen verzichtete man, da hier theoretisch nichts Neues zu erwarten war.

Von der Untersuchung der in 3(5)-Stellung chlorierten Pyrazole mußte man eine Bestätigung der Niemeyer'schen Versuche erwarten, da die Anzahl der Methylgruppen im Pyrazolkern oder der Stellungswechsel eines Radikals keinen Einfluß auf die Stabilitätsverhältnisse ausüben dürfte.

Von dem Eintritt des Chlors in 4-Stellung erwartete man im Gegensatz zur 3(5)-Stellung keinen Einfluß auf die Stabilitätsverhältnisse, denn das Chloratom kann wegen seiner symmetrischen Stellung zu den beiden Stickstoffatomen keinen oder nur auf beide den gleichen Einfluß ausüben. Diese Annahme wurde durch die Ergebnisse spektrochemischer Untersuchungen bestärkt. v. Auwers und Kohlhaas[1]) hatten festgestellt, daß der Eintritt von Chlor in die 4-Stellung des Pyrazolkerns nur geringe Veränderungen der optischen Konstanten des nicht chlorierten Pyrazols hervorruft.

Auf Grund dieser Tatsachen mußte man bei 4-Chlor-dimethyl-pyrazolen dieselben Isomerieverhältnisse erwarten wie bei den einfachen Dialkyl-pyrazolen. Da nun Broche festgestellt hatte, daß das 1,5-Dimethyl-pyrazol nicht beständig ist, so mußte dies auch von dem 1,5-Dimethyl-4-chlor-pyrazol gelten. Man erwartete also, nur das 1,3-Dimethyl-4-chlor-pyrazol zu finden.

Als sich aber herausstellte, daß beide isomere 4-Chlor-pyrazole beständig sind, also auch das 1,5-Derivat, wurden zur weiteren Nachprüfung dieser neuen Tatsache auch die Isomerieverhältnisse von Dimethyl-pyrazolen, die in 4-Stellung bromiert oder nitriert waren, untersucht, und der Einfluß des negativen Broms und der Nitro-Gruppe auf die Stabilitätsverhältnisse geprüft.

Isomere 5-Chlor-pyrazole.

1,3,4-Trimethyl-5-chlor-pyrazol

und

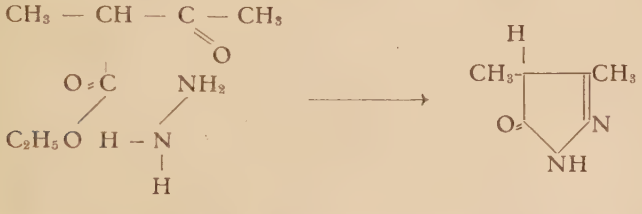
1,4,5-Trimethyl-3-chlor-pyrazol

Die Stammsubstanz dieser Versuchsreihe kann in zwei Formen vorliegen:

1) A. 237, 47 (1924).

Welche dieser beiden Formen begünstigt ist, läßt sich vorläufig nicht mit Sicherheit sagen.

Das 3(5), 4-Dimethyl-5(3)-chlor-pyrazol wurde auf folgendem Wege gewonnen: Methyl-acet-essigester wurde mit der berechneten Menge 90%igem Hydrazinhydrat kondensiert.



Es entsteht das 3, 4-Dimethyl-pyrazolon-(5), das bereits von Rothenburg[1]), sowie Bouveault und Bongert[2]) dargestellt war. Diese Forscher geben die Schmelzpunkte 249° und 256° an. Ich fand abweichend hiervon den Schmelzpunkt bei 256°—262°, auch bei 270°.

Die Überführung des 3, 4-Dimethyl-pyrazolon-(5) in das entsprechende Chlor-pyrazol geschah analog den Angaben von Michaelis und Lachwitz[3]) durch 6-stündiges Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Bombenrohr auf 200°. Das entstandene Chlorpyrazol ist ein fester, weißer Körper, der bei 146° (14")[4]) siedet und bei 122° schmilzt. Er liefert ein Pikrat vom Schmp. 150°—151°.

Zur Methylierung wurde die Verbindung in alkoholischer Natrium-methylat-lösung mit Jodmethyl bis zur neutralen Reaktion unter Quecksilberverschluß erhitzt. Bei der

1) J. pr. (2) 52, 40 (1895).
2) Bl. (3) 27, 1103 (1902).
3) Ber. 43, 2106 (1910).
4) Bei Siedepunkten, die im Vakuum bestimmt wurden, ist der Druck in () zugefügt.

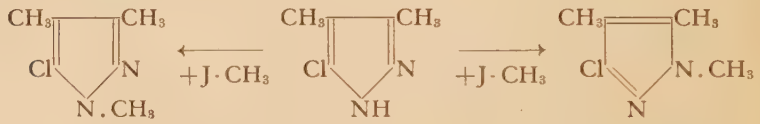
Destillation wurden deutlich zwei Fraktionen erkannt, die nach mehrmaligem Rektifizieren folgende konstant siedende Körper ergaben:

I. 68° (13") II. 108° (13").

Der Körper vom Sdp. 108° (13") erstarrt und besitzt den Schmp. 30°—31°.

Beide isomere Trimethylpyrazole bilden Pikrate. Der Körper I (Sdp. 68°) liefert ein in Aether leicht lösliches Pikrat vom Schmp. 130°, während das feste Pyrazol (Sdp. 108°) ein aus Aether sofort ausfallendes Pikrat vom Schmp. 111°—112° bildet

Fraktion I (Sdp. 68°) wurde als das 1, 3, 4-Trimethyl-5-chlor-pyrazol, Fraktion II als das 1, 4, 5-Trimethyl-3-chlor-pyrazol erkannt.

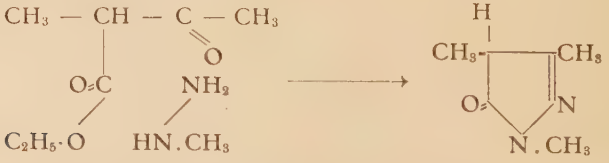


I. Sdp. 68° (13") Pikrat Schmp. 130°

II. Sdp. 108° (13") Pikrat Schmp. 111°-112°

Der Konstitutionsbeweis wurde über das 1, 3, 5-Trimethyl-pyrazolon-(5) erbracht.

Nach dem Verfahren von Knorr[1]) und Hadank[2]) wurde das bisher unbekannte Pyrazolon durch Kondensation von Methyl-hydrazin-sulfat und Methyl-acetessigester in alkalischer Lösung erhalten.

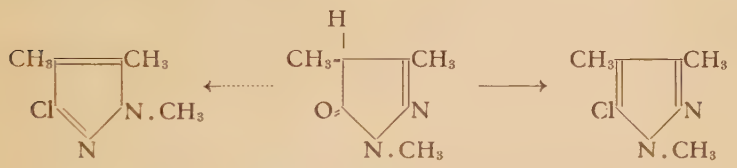


Der Körper destilliert bei 154° (19") und erstarrt zu einer weißen Substanz, färbt sich aber an der Luft — wie

1) A. 279, 236 (1894).
2) Hadank, Diss., Rostock, S. 34 (1908).

alle ähnlich gebauten Körper — gelb bis gelbrot. Außerdem ist das Pyrazolon hygroskopisch. Das durch Umkristallisieren aus Benzol gereinigte und bis zur Gewichtskonstanz getrocknete 1, 3, 4-Trimethyl-pyrazolon-(5) schmilzt bei 134°—135°. Es liefert in wässeriger Lösung ein Pikrat vom Schmp. 148°.

Durch Erhitzen des Pyrazolons mit Phosphoroxychlorid hoffte man das 1, 3, 4-Trimethyl-5-chlor-pyrazol zu erhalten. Es zeigte sich aber, daß beim Erhitzen auf 200° beide Isomere nebeneinander entstanden, eine Tatsache, die bisher in der Pyrazolchemie nicht beobachtet wurde und im Vergleich mit ähnlichen Reaktionen als sehr auffallend bezeichnet werden muß.



Die auf diesem Wege erhaltenen Isomeren wurden in die Pikrate verwandelt und ihre Identität mit den Pikraten der durch Methylierung des 3, 4-Dimethyl-5-chlor-pyrazols erhaltenen Isomeren durch Misch-Schmelzpunkte bewiesen.

Erhitzte man dagegen das 1, 3, 4-Trimethyl-pyrazolon-(5) mit Phosphoroxychlorid nur auf 145°, so wurde nur das niedrig siedende Isomere erhalten. Es blieben bei der Destillation geringe Rückstände einer höher siedenden Fraktion im Kolben zurück; sie konnten aus den anderen Isomeren und Ausgangsmaterial bestehen, ließen sich aber der kleinen Menge wegen nicht identifizieren. Man muß daher dem aus dem 1, 3, 4-Trimethyl-pyrazolon-(5) unter milderen Bedingungen entstehendem Isomeren vom Sdp. 68° (13") (Pikrat 130°) die Konstitution des 1, 3, 4-Trimethyl-5-chlor-pyrazols zuschreiben.

Um das Auftreten beider Isomerer bei dem Erhitzen des 1, 3, 4-Trimethyl-pyrazolons-(5) mit Phosphoroxychlorid auf 200° aufzuklären, wurde versucht, das 1, 3, 4-Trimethyl-

3-chlor-pyrazol umzulagern. Das 1, 3, 4-Derivat wurde unter denselben Bedingungen wie oben 8 Stunden auf 200° erhitzt und in derselben Weise aufgearbeitet. Bei der Vakuumdestillation erhielt man einen Körper vom Sdp. 100°—130°. Sein Pikrat zeigte nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aethylalkohol den Schmp. 104°, das Rohprodukt schmolz bei 102°. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem Pikrat des 1,3,4-Trimethyl-5-chlor-pyrazols (130°) lag bei 103°—117°, der mit dem Pikrat des 1, 4, 5-Trimethyl-3-chlor-pyrazols (111°—112°) bei 106°—108°. Wenn auch die Daten auf das Vorhandensein des Pikrates vom 1, 4, 5-Trimethyl-3-chlor-pyrazol hinweisen, so kann man doch, mit Rücksicht darauf, daß der größte Teil des Ausgangsmaterials — also des 1, 3, 4-Trimethyl-5-chlor-pyrazols — verharzt war, annehmen, daß keine nennenswerte Umlagerung stattgefunden hat. Aus 1,5 g 1, 3, 4-Trimethyl-5-chlor-pyrazol wurden nur 0,180 g zurückerhalten.

Die Entstehung beider Isomerer nebeneinander beim Erhitzen des 1, 3, 4-Trimethyl-pyrazolon-(5) mit Phosphoroxychlorid auf 200° könnte man vielleicht so erklären, daß bei dieser Temperatur während der Reaktion instabile Molekülgattungen auftreten, die eine Umlagerung erleiden können, welche unter denselben Bedingungen am fertigen Molekül nicht stattfindet, wie der obige Umlagerungsversuch zeigt. Eine teilweise Umlagerung des Ausgangsmaterials unter Einwirkung des Phosphoroxychlorids, eine Umlagerung des 1, 3, 4-Trimethyl-pyrazolon-(5) in das 1, 4, 5-Trimethyl-pyrazolon-(3), halte ich für unwahrscheinlich.

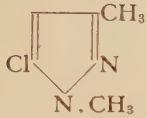
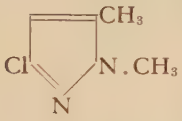
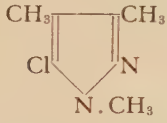
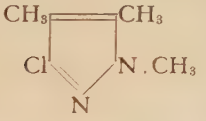
Diese Erklärung entspräche nach Kuhn[1]) einer »sekundären Umwandlung erster Art«, mit der dieser Forscher anomale Reaktionsverläufe solcher Art zu erklären versucht.

Einen weiteren Beweis für die Konstitution der isomeren Trimethyl-chlor-pyrazole kann man durch Vergleich der Siedepunkte, Schmelzpunkte, Dichten und Brechungsindices

1) Ber. 58, 924 (1925).

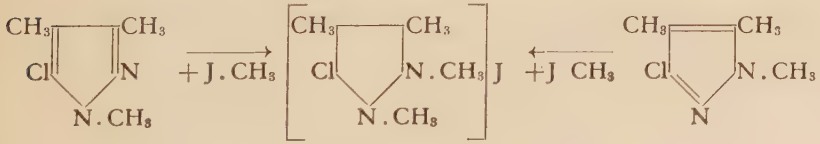
mit den von Niemeyer dargestellten 1,3-Dimethyl-5-chlor- und 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazolonen, deren Konstitution feststeht, erbringen.

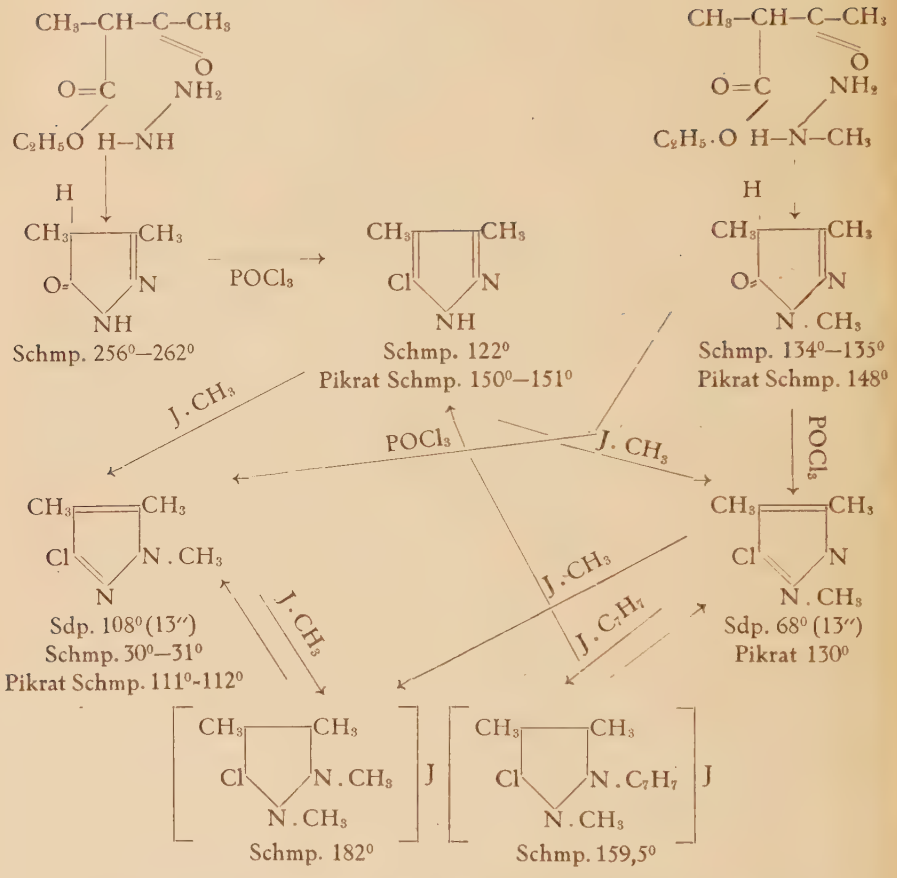
Die folgende Zusammenstellung läßt dies ohne weiteres erkennen.

Formel	Sdp.	Schmp.	$d_4^{20^0}$	$n_{He}^{20^0}$
	157°–158°	—	1,134	1,487
	212°	46°–47°	1,160	1,501
	68° (13")	—	1,108	1,487
	108° (13")	30°–31°	1,151	1,510

Den genetischen Zusammenhang der einzelnen Reaktionen zeigt umstehende Tabelle.

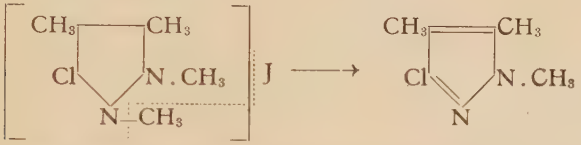
Um zu beweisen, daß das 1,3,4-Trimethyl-5-chlor-pyrazol und das 1,4,5-Trimethyl-3-chlor-pyrazol strukturisomer sind, wurden durch Anlagerung von Jodmethyl die quartären Salze hergestellt. Unterscheiden sich





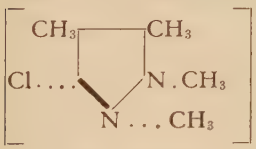
die beiden Isomeren lediglich durch die Stellung der Methyl=gruppen am Stickstoffatom, also durch Strukturisomerie, so müssen sie bei der Anlagerung von Jodmethyl beide das=selbe quartäre Salz liefern. Diese Vermutung wurde bestätigt. Sowohl das 1, 3, 4=Derivat, als auch das 1, 4, 5=Derivat liefer=ten ein Jodmethylat vom Schmp. 182° (unter Zersetzung), das bei langsamen Erhitzen schon von 178°–182° schmolz. Der Mischschmelzpunkt beider Präparate lag bei 182°. Außer=dem wurde die Identität durch die Pikrate erwiesen. Beide Jodmethylate gaben in wässeriger Lösung Pikrate vom Schmp. 124°; bei der Mischung wurde keine Depression beobachtet.

Analog dem Versuche Niemeyers, der das 1,2,3-Trimethyl-5-chlor-pyrazolium-jodid spaltete und nur das 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol als Spaltungsprodukt erhielt, mußte auch bei der Spaltung des 1,2,3,4-Tetramethyl-5-chlor-pyrazolium-jodids das 1,4,5-Derivat der Isomeren bevorzugt werden.

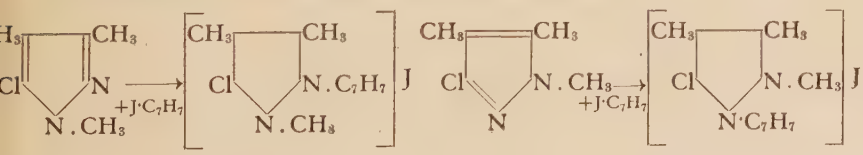


Die Spaltung der identischen aus den beiden isomeren Trimethyl-chlor-pyrazolen erhaltenen quartären Salze wurde getrennt vorgenommen. Beide Präparate lieferten ein bei 108° (13") destillierendes Spaltungsprodukt, dessen Pikrat den Schmp. 111° besaß, also mit dem Pikrat des 1,4,5-Trimethyl-3-chlor-pyrazols gleich war. Der Schmelzpunkt der Mischungen zeigte keine Depression. Es ist also in Übereinstimmung mit den Versuchen Niemeyers nur das 1,4,5-Derivat entstanden.

Die Erklärung für diesen Verlauf der Spaltung dürfte ähnlich der von Niemeyer für seine Isomeren gegebenen sein. Da das Chlor nur wenig Affinität seines Kohlenstoffatoms braucht, so beansprucht letzteres mehr von der Valenz des benachbarten Stickstoffs, und dieses bindet dann die Methyl-gruppe lockerer.



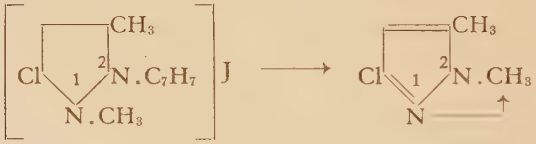
Um weiteren Aufschluß über die Haftfestigkeit der Alkyle am Stickstoff des Pyrazolkerns zu bekommen, wurde versucht an die Isomeren Benzyl-jodid anzulagern. Man erwartete zwei verschiedene quartäre Salze, die sich durch die Stellung des Benzylrestes unterscheiden.



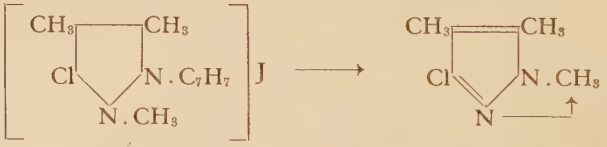
Die Anlagerung von Benzyl-jodid an das 1, 3, 4-Derivat verlief glatt. Man erhitzte 2 Tage im Rohr auf 100° und erhielt das 2-Benzyl-1, 3, 4-trimethyl-5-chlor-pyrazolium-jodid vom Schmp. 159,5°.

Das 1-Benzyl-2, 3, 4-trimethyl-5-chlor-pyrazolium-jodid konnte dagegen nicht gewonnen werden. Nach 53-stündigem Erhitzen auf 100° war noch keine Umsetzung des 1, 4, 5-Trimethyl-3-chlor-pyrazols eingetreten, was wohl durch sterische Hinderung zu erklären ist. Das Chlor in 3-Stellung läßt den Benzylrest nicht an das benachbarte Stickstoffatom herantreten.

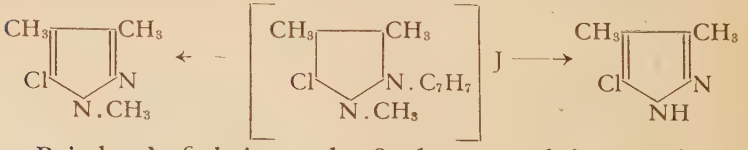
Niemeyer hatte bei der Spaltung seines 1,3-Dimethyl-2-benzyl-5-chlor-pyrazolium-jodids das 1, 5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol, wie bei allen Spaltungen, erhalten. Dies ist ein sehr auffälliges Ergebnis, da dann



die Methylgruppe am Stickstoff I zum Stickstoff II gewandert sein mußte. Bei der Spaltung des 1, 3, 4-Trimethyl-2-benzyl-5-chlor-pyrazolium-jodids wurde entsprechend das 1, 4, 5-Derivat erwartet.



Es zeigte sich aber, daß die Spaltung ganz anders verlief. Man erhielt als Spaltungsprodukt das 1, 3, 4-Trimethyl-5-chlor-pyrazol und das 3, 4-Dimethyl-5-chlor-pyrazol.



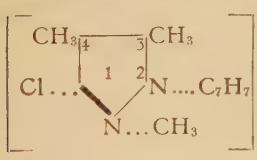
Bei der Aufarbeitung der Spaltungsprodukte wurde zunächst ein Siedepunkt von 69°—71° (12′) beobachtet, der

dem Siedepunkt des 1, 3, 4-Trimethyl-5-chlor-pyrazols entspricht. Auch das Pikrat des Destillates wurde als das des 1, 3, 4-Trimethyl-5-chlor-pyrazols (Schmp. 130°) ermittelt.

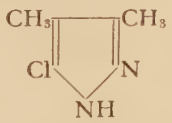
Eine weitere Fraktion wurde bei 130°—150° (12″) aufgefangen. Sie wurde durch ihr Pikrat als das 3, 4-Dimethyl-5-chlor-pyrazol erkannt.

Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu dem Versuche Niemeyers. Man kann schlecht annehmen, daß der Eintritt einer Methylgruppe in 4-Stellung derart große Änderung in den Stabilitätsverhältnissen und der Haftfestigkeit der Alkyle hervorruft. Der Spaltungsversuch Niemeyers wurde daher nachgearbeitet. Über das Ergebnis wird im nächsten Abschnitt berichtet.

Sucht man nach einer Erklärung für den Verlauf der Spaltung, so kann man den Austritt des Methyls durch den Einfluß des Chlors nach der obigen Erklärung verstehen. Man weiß auch, daß das Benzyl nur geringe Affinität beansprucht und am Stickstoff 2 sehr lose haftet. Bei der lockeren Bindung des Methyls am Stickstoff 1 liegt es nahe zu erwarten, daß die Methylgruppe bei der Abspaltung des Benzyls an den Stickstoff 2 herüberspringt, oder schon abgespaltetes Methyl an die freie Valenz des Stickstoffs 2 tritt. Warum aber sowohl Benzyl als auch Methyl austreten, ist nicht zu erklären.



Will man auf Grund der vorliegenden Spaltungsergebnisse eine Entscheidung treffen, in welcher der eingangs erwähnten Formen die Stammsubstanz dieser Versuchsreihe vorliegt:

I. 

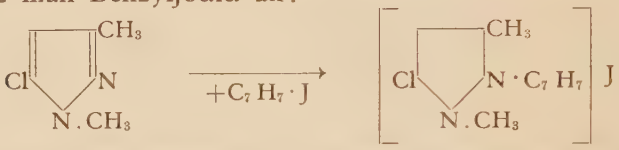
II.

so kann man sich auch hier nur für die Formel II entscheiden; die Form des 4, 5-Dimethyl-3-chlor-pyrazols ist begünstigt.

1,3-Dimethyl-2-benzyl-5-chlor-pyrazoliumjodid.

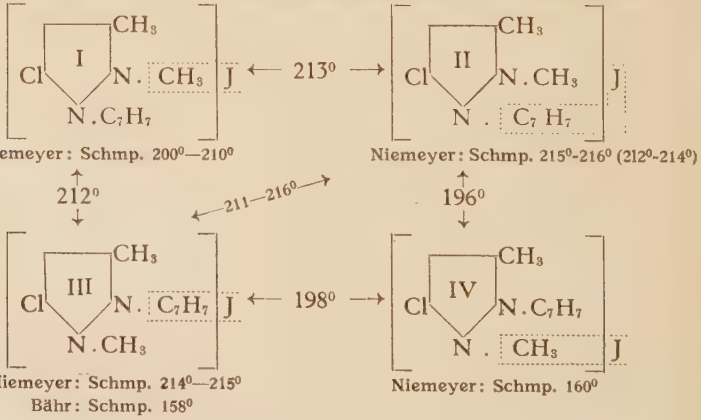
Wie im vorangehenden Abschnitt schon gesagt wurde, steht die Spaltung des 1,3,4-Trimethyl-2-benzyl-5-chlorpyrazoliumjodids im Widerspruch zu den Ergebnissen, die Niemeyer bei dem 1,3-Dimethyl-2-benzyl-5-chlor-pyrazoliumjodid gefunden hatte. Es wurde daher der Versuch Niemeyers nachgearbeitet.

An das 1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazol vom Sdp. 157° lagerte man Benzyljodid an:



und erhielt im Gegensatz zu Niemeyer ein quartäres Salz vom Schmp. 158°. Niemeyer[1]) gibt für diesen Körper den Schmp. 214°—215° an, für das aus dem 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol (Schmp. 46°—47°) gewonnene Benzylat den Schmp. 215°—216°. In der Arbeit Niemeyers findet man eine Unstimmigkeit.

Um die jetzt folgenden Betrachtungen leichter verständlich zu machen, gebe ich die Formeln der quartären Salze so wieder, daß ihre Entstehung leicht zu erkennen ist.



1) J. pr. (2), 110, 198 (1925).

Die aus verschiedenen Alkylpyrazolen durch Anlagerung von passenden Halogenalkylen erhaltenen quartären Salze waren immer identisch. So fand Niemeyer, daß das Jod-benzylat des 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazols (II) und das Jod-methylat des 1-Benzyl-3-methyl-5-chlor-pyrazols (I) bei 212°—214° (auch 215°—216°) bezw. 200°—210° schmolzen. Der Mischschmelzpunkt der beiden 1,5-Dimethyl-2-benzyl-3-chlor-pyrazolium-jodide lag bei 213°, was auf Identität hindeutet.

Bei der Anlagerung von Jodbenzyl an das 1,3-Dimethyl-derivat (Sdp. 157°) hatte Niemeyer ein quartäres Salz (III) erhalten, das bei 214°—215° schmolz, wie das Salz, das durch Anlagerung von Jodbenzyl an das isomere Dimethylderivat (II) entstanden war. Der Mischschmelzpunkt der nicht identischen quartären Salze (II und III) lag zwischen 211° und 216°.

Für das hierher gehörige identische quartäre Salz, das Jodmethylat des 1-Benzyl-5-methyl-3-chlor-pyrazols (IV), hatte Niemeyer den Schmp. 160° gefunden. Die Schmelzpunkte der eigentlich identischen Salze III und IV stimmen also nicht überein, sondern sind verschieden. Gemische beider schmolzen bei 198°. Andererseits gab das Jodmethylat des 1-Benzyl-5-methyl-3-chlor-pyrazols (IV) weder mit dem nicht identischen quartären Salz, dem Jodbenzylat des 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazols (II), noch mit dem identischen Jodbenzylat des 1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazols (III) eine Schmelzpunktsdepression von 196°. Außerdem schmolz eine Mischung des Jodmethylates des 1-Benzyl-3-methyl-5-chlor-pyrazols (I) mit dem Jodbenzylat des 1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazols, also nicht indentischer Produkte, bei 212°.

Nachdem ich für das Jodbenzylat des 1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazols (III) bei der Wiederholung des Versuches von Niemeyer den Schmp. 158° gefunden hatte, ergaben sich auch für diesen Körper und das mit ihm identische 1,3-Dimethyl-2-benzyl-5-chlor-pyrazolium-jodid annähernd gleiche Schmelzpunkte. Man muß daher annehmen, daß das von Niemeyer beschriebene Jodbenzylat des 1,3-Di-

methyl-5-chlor-pyrazols (III) das Isomere II gewesen ist, und vielleicht eine Verwechslung der Präparate vorgekommen ist. Die von Niemeyer angeführten Mischschmelzpunkte sprechen für diese Annahme.

Niemeyer spaltete die quartären Salze III und IV. Aus dem von ihm als Jodbenzylat des 1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazols (III) betrachteten Verbindung erhielt er das 1,5-Dimethyl-3-chlor-pyrazol, eine Reaktion, die mit der Wanderung eines Methyls verbunden sein würde:

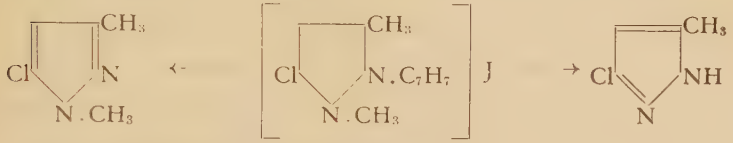
Bei der Spaltung des Jodmethylates des 1-Benzyl-5-methyl-3-chlor-pyrazols Schmp. 160° (IV) ließ sich die Natur des Spaltungsproduktes wegen der geringen Menge nicht erkennen.

Auch bei der von mir vorgenommenen Spaltung des Jodbenzylates des 1,3-Dimethyl-5-chlor-pyrazols (III) vom Schmp. 158° konnte wegen der geringen Ausbeute an Spaltungsprodukten kein sicheres Ergebnis festgestellt werden. Man erhielt ein Öl und einen festen Körper. Das Öl konnte nicht identifiziert werden, da die für die Dimethyl-chlor-pyrazole charakteristischen Perchlorate sich nicht mit so kleinen Mengen herstellen lassen. Der feste Körper schien das Ausgangsmaterial des 3-Methyl-5-chlor-pyrazols zu sein, wie aus dem Schmelzpunkt mit einiger Sicherheit hervorging.

Der Versuch wurde nochmals wiederholt. Man arbeitete diesmal so, daß man länger erhitzte, um die Reaktion möglichst vollständig verlaufen zu lassen. Es wurde ein quartäres Salz erhalten, dessen Schmelzpunkt je nach dem Erhitzen von 176° bis 184° gefunden wurde. Die Analysen ergaben einen zu hohen Gehalt an Jod. Die Konstitution dieses Körpers wurde nicht ermittelt. Es ist anzunehmen,

daß irgend eine Veränderung im Molekül stattgefunden hat. Dieser Versuch bedarf daher noch der Nachprüfung.

Nach dem augenblicklichen Stand der Untersuchung hat es den Anschein, daß Niemeyer sich in dem besprochenen Punkt geirrt hat, und die Spaltung des fraglichen Salzes analog der des 1, 3=4=Trimethyl=2=benzyl=5=chlor=pyrazoliumjodids verläuft, d. h. daß als Spaltprodukt 1, 3Dimethyl=5=chlor und 3=Chlor=5=methyl=pyrazol auftreten.



Zur völligen Klarstellung sind jedoch noch weitere Versuche erforderlich.

Isomere 4-Chlor-pyrazole.

1, 3, 5=Trimethyl=4=chlor=pyrazol.

Von den 4=Chlor=pyrazolen wurde zunächst das 3, 5=Dimethyl=4=chlor=pyrazol untersucht.

Dieser Körper weist einen vollkommen symmetrischen Bau auf, es besteht daher kein Unterschied zwischen Formel I und II. Bei der Methylierung kann also nur ein Trimethylderivat entstehen, dessen Jodmethylat wieder zum Ausgangskörper zurückgespaltet wird.

Das als Ausgangsmaterial dienende 3, 5=Dimethyl=pyrazol wurde zunächst nach den Angaben Posners[1]) über das Dimethyl=pyrazol=carbonamid dargestellt. Da dieses Verfahren keine befriedigende Ausbeute lieferte, was vielleicht durch die schlechte Beschaffenheit des zur Verfügung ste=

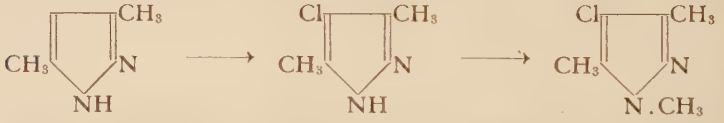
1) Ber. 24, 3980 (1901).

henden Semicarbazid-chlorhydrates bedingt war, versuchte man auf dem direkten Wege nach den Angaben Rosengartens[1]) zum Ziel zu kommen.

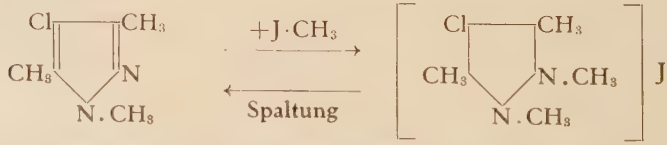
Das Acetyl-aceton wurde mit freiem Hydrazin direkt kondensiert und 3,5-Dimethyl-pyrazol in einer Ausbeute von 65% — gegenüber 45% nach der Methode von Posner — erhalten.

Nach dem Vorbild der durch v. Auwers und Kohlhaas[2]) ausgeführten Chlorierung des 1-Phenyl-3,5-dimethyl-pyrazols wurde in absolutem Äther mit Sulfuryl-chlorid chloriert, wobei sich sofort das salzsaure Salz des gechlorten Pyrazols ausschied. Das 3,5-Dimethyl-4-chlor-pyrazol ist ein weißer Körper vom Schmp. 117,5°—118° und Sdp. 220°—222°; sein Prikrat schmilzt bei 192°.

Methylierte man dieses Pyrazol in alkischer Lösung mit Dimethylsulfat, so entstand ein bei 85° (15") konstant destillierendes farbloses Öl, dessen Pikrat sofort rein ausfiel und bei 145,5°—146,5° schmolz. Es war also nur ein Trimethyl-derivat entstanden.



Die Anlagerung von Jodmethyl lieferte ein quartäres Salz, das sich bei 192° zersetzte und ein Pikrat vom Schmp. 127,5° bildete.

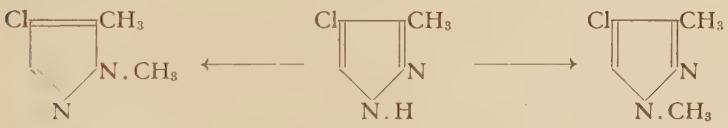


Die Spaltung des Jodmethylates wurde wieder im Vakuum vorgenommen. Das Spaltungsprodukt lieferte ein Pikrat vom Schmp. 146° und erwies sich durch den Mischschmelzpunkt identisch mit dem Pikrat des Ausgangskörpers.

1) A. 279, 237 (1894).
2) A. 437, 46 (1924).

1,3-Dimethyl- und 1,5-Dimethyl-4-chlor-pyrazole.

Wie in der Einleitung dieser Arbeit schon kurz erwähnt wurde, hatte man bei der Methylierung des 3(5)-Methyl-pyrazols früher immer nur ein Derivat bekommen und dieses auf Grund synthetischer Versuche als das 1,3-Derivat bezeichnet. Das 1,5-Derivat hatte man nicht gefunden und hielt es daher für unbeständig. Die Existenz der beiden Isomeren bei den 5-Chlor-derivaten schob man dem Einfluß des Chlors zu. Der Eintritt von Chlor in 4-Stellung sollte an diesem Verhältnis nichts ändern. Man erwartete daher, daß bei der Methylierung von 3-Methyl-4-chlor-pyrazol nur das 1,3-Dimethyl-4-chlor-pyrazol entstände, nicht das 1,5-Derivat.



Das 3-Methyl-pyrazol wurde nach der Methode von Knorr[1]) durch Kondensation des Natrium-formyl-acetons mit Hydrazinsulfat in alkalischer Lösung hergestellt und dann in absol. Äther mit Sulfurylchlorid chloriert. Das entstandene salzsaure Salz des Methyl-chlor-pyrazols zersetzte man mit Natronlauge. Das 3-Methyl-4-chlor-pyrazol ist ein weißer Körper vom Schmp. 65°—66° und Sdp. 116°—118° (12″). Er liefert ein Pikrat vom Schmp. 151°—152°.

Kochte man nun das 3-Methyl-4-chlor-pyrazol mit Natrium-methylat und Jodmethyl unter Quecksilberverschluß bis zur neutralen Reaktion, so erhielt man nach der üblichen Aufarbeitung kein einheitlich siedendes Destillat, sondern man beobachtete einen Sdp. von 69°—85° (10″), außerdem über 115° eine Fraktion, die sich als unverbrauchtes Ausgangsmaterial erwies. Mehrmaliges Fraktionieren des Anteils vom Sdp. 69°—85° lieferte kein konstant siedendes Produkt. Man

1) A. *279*, 217 (1894).

führte daher den unscharfen Siedepunkt auf eine Verunreinigung durch Ausgangsmaterial zurück und versuchte, da das 3-Methyl-4-chlor-pyrazol eine sekundäre Base ist, sie auf chemischem Wege zu entfernen. Durchschütteln mit Natronlauge hatte wenig Erfolg, ebenso das Behandeln mit Claisen'scher Kalilauge. Man erhielt wohl eine innerhalb 4^0 destillierende Substanz, aber sie erwies sich nicht als einheitlich, denn das aus einer kleinen Probe hergestellte Pikrat schmolz innerhalb 10 Grade. Man verwandelte nunmehr die ganze Menge in das Pikrat, wobei man in großer Verdünnung arbeitete. Es fiel zunächst ein Pikrat vom Schmp. 116^0 aus; beim Eindunsten bis zur Hälfte erhielt man eine weitere Fraktion vom Schmp. 99^0—100^0 und aus dem Rest der Mutterlauge einen Körper, der bei 95^0—101^0 schmolz. Da kurz vorher Herr Hollmann[1]) im hiesigen Institut durch Zersetzung von Dialkyl-pyrazol-carbonsäuren nicht nur 1,3-, sondern auch 1,5-Dialkyl-pyrazole erhalten und damit die bezweifelte Existenzfähigkeit dieser Substanzen bewiesen hatte, lag der Gedanke nahe, daß auch bei der Alkylierung passender Pyrozole direkt derartige Isomere nebeneinander entstehen könnten und ein solcher Fall hier vorliege.

Man versuchte aber vorher noch festzustellen, ob die tieferen Schmelzpunkte der aus der Mutterlauge gewonnenen Pikrate nicht etwa auf einer Zersetzung des bei 116^0 schmelzenden Pikrates beruhe, oder eine Beimengung von Pikrinsäure die Depression hervorrufe, wie man es bei dem Pikrat des 1-Allyl-3-methyl-pyrazols[2]) gefunden hatte. Der obige Versuch war mit feuchtem Aether ausgeführt worden. Man kochte daher je eine Probe des Pikrates 116^0 mit absolutem und feuchtem Aether. Beide Male blieb der Schmelzpunkt unverändert.

Man versuchte darauf durch tagelanges Umkristallisieren aus Methyl- und Aethyl-alkohol, sowie durch fraktionierte Kristallisation aus Aether, die beiden Isomeren, von deren

1) Jnaug.-Diss. Marburg 1926.

2) v. Auwers und Daniel, J. pr. (2) 250 (1925).

Existenz man jetzt überzeugt war, zu trennen, es gelang aber nur den hochschmelzenden Körper, das vermutliche Pikrat des 1,5-Dimethyl-4-chlor-pyrazols auf den konstanten Schmp. 116,5°—117,5° zu bringen. Aus ihm erhielt man eine Base vom Sdp. 72,5°—73° (10″), die das Pikrat vom Schmp. 116,5°—117,5° zurücklieferte.

Das niedriger schmelzende zweite Pikrat konnte auf diesem Wege nicht rein erhalten werden. Mehrfaches Spalten des Pikrates in die freie Base und Rückwandelung in das Pikrat lieferte stets Produkte von demselben schlechten Siedepunkt, deren Pikrate sich durch ihren gänzlich unscharfen Schmelzpunkt als Gemische erwiesen.

Schließlich gelang es jedoch, die beiden Isomeren über ihre salzsauren Salzen glatt zu trennen. Diese beiden Salze unterscheiden sich nicht wie die von Niemeyer[1]) und Mauß[2]) untersuchten Verbindungen durch ihre Basizität, sondern durch ihre Kristallisationsfähigkeit aus absolutem Aether. Löste man das Isomerengemisch in absol. Aether und leitete trockenes Salzsäuregas ein, so fiel zunächst ein salzsaures Salz vom Schmp. 141°—145° aus; als das Salz aus der regenerierten Base erneut auf die gleiche Weise dargestellt wurde, schmolz es bei 145°.

Nach weiterem Einleiten des Salzsäuregases in die Mutterlauge der ersten Fällung kristallisierte nach ungefähr 2 Min. eine Fraktion vom Schmp. 61°—90° aus. Man setzte aus dem Salz die Base in Freiheit, fällte wiederum fraktioniert mit Salzsäuregas und wiederholte dies so oft, bis der Schmelzpunkt des Chlorhydrates bei 61° konstant geworden war.

Aus den reinen salzsauren Salzen wurden daraufhin die zugehörigen Basen dargestellt. Das Salz vom Schmp. 145° lieferte ein Pyrazol, das unter gewöhnlichem Druck bei 177°—178°, unter 10 mm Druck bei 68,5° kochte. Das Pikrat der Base ist in Äther leicht löslich, goldgelb gefärbt und schmilzt bei 105°.

1) J. pr. (2) 110, 196 (1925). 2) J. pr. (2) 110, 207 (1925).

Aus dem Salz vom Schmp. 61° erhielt man ein isomeres Pyrazol, das bei 184°—186°, bezw. 70°—75°(10") siedete. Sein Pikrat ist in Äther schwer löslich, schwach gelb gefärbt und schmilzt bei 116,5°—117,5°.

Auch eine Methylierung des 3(5)-Methyl-4-chlor-pyrazols mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung lieferte beide Isomere nebeneinander.

Ebenso erhielt man ein Gemisch der Isomeren, als man nach Broche[1]) Oxymethylen-aceton mit Methylhydrazin kondensierte und das entstandene Dimethyl-pyrazol durch Sulfurylchlorid in sein Chlorderivat verwandelte. Dies ließ vermuten, daß bei der angegebenen Reaktion, nicht nur wie früher angenommen wurde, das 1,3-, sondern zugleich das isomere 1,5-Dimethyl-pyrazol entsteht. Versuche von Herrn Hollmann haben später gezeigt, daß dies in der Tat zutrifft.

Um die Struktur der beiden 4-Chlor-dimethyl-pyrazole festzustellen, ging man vom 1,3- und 1,5-Dimethyl-pyrazol aus, an deren Konstitution nach den Untersuchungen von Herrn Hollmann kein Zweifel mehr bestand.

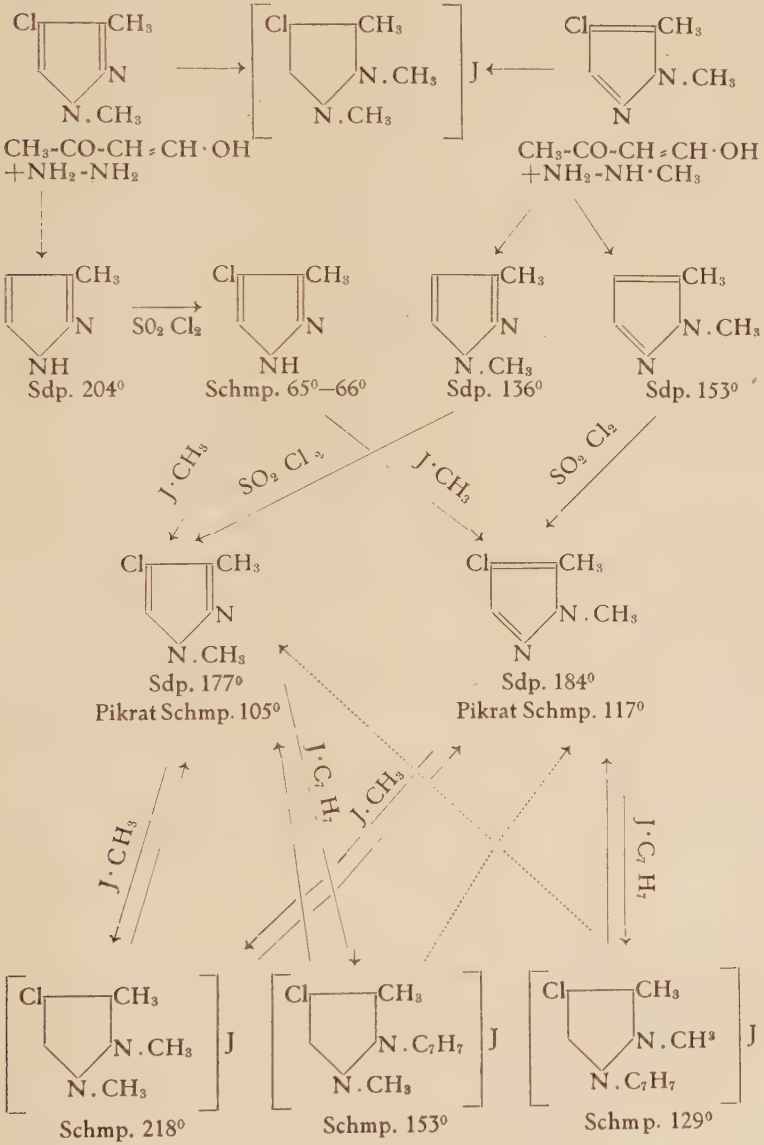
Das 1,3-Dimethyl-pyrazol ergab ein Chlorderivat vom Sdp. 175° (177°—178°) mit einem Pikrat vom Schmp. 105° (105°) und einem salzsauren Salz vom Schmp. 140°-145°(145°).

Aus dem 1,5-Dimethyl-pyrazol erhielt man ein Chlor-pyrazol vom Sdp. 178°—179° (184°—186°) mit einem Pikrat vom Schmp. 117,5° (116,5°—117,5°) und einem salzsauren Salz vom Schmp. 62° (61°). Die Identität beider Isomerer mit den oben hergestellten Präparaten, deren Konstanten in Klammern beigefügt sind, ist offenbar und wurde überdies durch die Mischschmelzpunkte der Pikrate erwiesen.

Um zu ermitteln, ob eines der beiden Isomeren eine bevorzugte Form darstellt und gleichzeitig die Haftfestigkeit von Alkylen in diesen in 4-Stellung chlorierten Pyrazolen kennenzulernen, stellte man quartäre Salze durch Anlagerung von Jodmethyl und Jodbenzyl her. Sowohl aus dem 1,3-, wie aus dem 1,5-Dimethyl-4-chlor-pyrazol erhielt

1) Ber. 55, 3380 (1922).

man das gleiche einheitliche Jodmethylat, das bei 218° schmolz und ein Pikrat vom Schmp. 130,5° gab. Auch die Mischschmelzpunkte der quartären Salze und ihrer Pikrate bewiesen die Identität der aus den verschiedenen Isomeren erhaltenen Präparate.

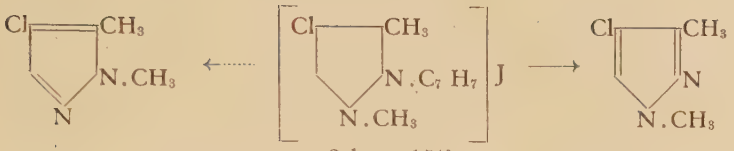


Das Spaltungsprodukt des Jodmethylates lieferte ein sofort ausfallendes Pikrat vom Schmp. 217,5°; aus der Mutterlauge erhielt man Niederschläge vom Schmp. 84°—90° und 95°. Es schienen also wieder beide Isomere nebeneinander entstanden zu sein, jedoch blieb es zweifelhaft, ob nicht etwa die Produkte aus der Mutterlauge nur Mischungen des hochschmelzenden Pikrates mit Pikrinsäure waren. Um ganz sicher zu sein, daß bei der Spaltung des Jodmethylates beide Isomere entstehen, wurde der Versuch ein drittes Mal wiederholt und das Spaltungsprodukt in absol. Äther gelöst. Es wurde mit trocknem Salzsäuregas fraktioniert ausgefällt. Man erhielt zunächst ein Salz, das mit dem des 1,3-Derivates identisch war, vom Schmp. 138°—145° und darauf ein zweites, das zwischen 67°—70° schmolz. Daß die Schmelzpunkte unscharf waren, ist verständlich, da durch einmalige Behandlung mit Chlorwasserstroff keine quantitative Trennung der Isomeren zu erzielen ist; der Befund genügt jedenfalls, um das Vorhandensein beider Isomerer zu beweisen.

Broche hatte bei der Spaltung des Jodmethylates der isomeren Dimethyl-pyrazole nur das 1,3-Derivat zurück erhalten. Herr Hollmann konnte jedoch zeigen, daß auch hier vollkommene Übereinstimmung mit den 4-Chlor-derivaten herrscht, denn bei der Wiederholung des Broche'schen Versuches fand er auch beide Isomere.

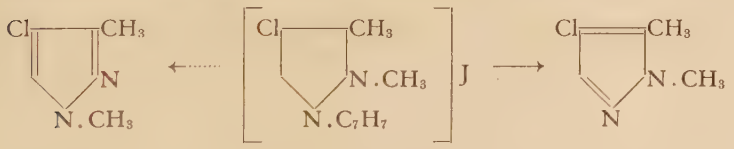
Durch Anlagerung von Jodbenzyl an die isomeren Dimethyl-pyrazole erhielt man zwei verschiedene Jodbenzylate. Das 1,3-Dimethyl-4-chlor-pyrazol lieferte ein quartäres Salz vom Schmp. 154°, das Isomere ein solches vom Schmp. 129°—130°.

Die Spaltung des 1,3-Dimethyl-2-benzyl-4-chlor-pyrazolium-jodids zeigte, daß vorwiegend das 1,3-Dimethyl-4-chlor-pyrazol zurückgewonnen wird, allerdings entstanden auch geringe Mengen des 1,5-Derivates.



Schmp. 154°

Zu diesem Ergebnis kam man durch Überführen der Spaltungsprodukte sowohl in die salzsauren Salze, als auch in die Pikrate. Auch die Spaltung des 1-Benzyl-2, 3-dimethyl-4-chlor-pyrazolium-jodids lieferte in der Hauptsache das 1, 5-Derivat neben wenig 1, 3-Derivat. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in das in absol. Äther gelöste Spaltungsprodukt erhielt man ein sehr leicht zersetzliches Salz, von dem sich kein Schmelzpunkt nehmen ließ. Es kann aber mit ziemlicher Sicherheit als identisch mit dem salzsauren Salz des 1, 5-Dimethyl-chlor-pyrazols vom Schmp. 61° betrachtet werden, das sich ebenfalls durch leichte Zersetzlichkeit auszeichnet. Außerdem entstand bei einem zweiten Spaltungsversuch ein Pikratgemisch, dessen Schmelzpunkt



Schmp 129°–130°

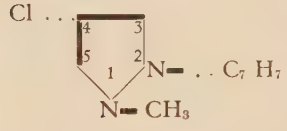
darauf hindeutete, daß es überwiegend aus dem Salz des 1, 5-Derivates bestand.

Die Spaltung des Jodmethylates der Dimethyl-4-chlor-pyrazole zeigt, daß keine der beiden Formen bevorzugt ist. Das Chlor hat somit keinen Einfluß auf die Stabilitätsverhältnisse des Kerns und die Haftfestigkeit der Substituenten.

Anders dagegen scheint es bei den Benzylaten zu sein. Bei der Spaltung der Benzylate der isomeren Dimethyl-pyrazole entstehen beide Isomere in gleichen Mengen nebeneinander. Es findet hier eine Wanderung des Methyls zwischen den beiden Stickstoffatomen statt. Meine Versuche

mit den entsprechenden 4-Chlor-pyrazolen zeigen, daß nach der Abspaltung des Benzyls nur bei einer sehr geringen Menge des entstandenen Dimethyl-pyrazols eine Wanderung des Methyls stattfindet. Diese Veränderung der Haftfestigkeit des Methyls am Stickstoff kann nur durch den Eintritt des Chlors in 4-Stellung bedingt sein.

Folgende, allerdings vielleicht etwas gesuchte Erklärung könnte m. E. zum Verständnis dieses Unterschiedes beitragen: Das Chlor beansprucht weniger Valenz als ein ursprünglich in 4-Stellung befindliches Wasserstoffatom. Daher bindet das 4-Kohlenstoffatom die Kohlenstoffatome 3 und 5 fester. Diese besitzen dementsprechend nur geringe Bindekraft gegenüber den Stickstoffatomen in 1- und 2-Stellung. Substituenten, die an die Stickstoffatome treten, können daher fester gebunden werden als in nichtchlorierten Pyrazolen. Diese Veränderung der Haftfestigkeit wird sich bei dem Benzyl nur wenig bemerkbar machen, da es an sich nur wenig Affinität beansprucht, Methyl dagegen wird fester gebunden, und die bei den nicht chlorierten Pyrazolen vorhandene Neigung zur Wanderung dadurch auf ein Minimum herabgedrückt.



1-Benzyl-3-methyl- und 1-Benzyl-5-methyl-4-chlor-pyrazol.

Um die bei den 4-Chlor-dimethyl-pyrazolen gemachten Beobachtungen zu erweitern, wurden auch die N-Benzylderivate hergestellt. 3-Methyl-4-chlor-pyrazol wurde mit Natrium und Benzyl-chlorid in absol. Alkohol bis zur neutralen Reaktion gekocht. Bei einer Destillation erhielt man neben Benzyl-methyl-äther (65^0—69^0 [12"]) Fraktionen vom Sdp. 140^0—158^0 (12") und 159^0—160^0 (12"). Da erstere noch Ausgangsmaterial enthielt, wurde sie mit Essigsäure-anhydrid behandelt. Nach dem Aufarbeiten dieses Versuches destillierten die tertiären Basen bei 159^0—164^0. Man versuchte beide Isomere über die salzsauren Salze zu trennen.

Man löste daher das Produkt in absol. Äther und leitete trocknes Chlorwasserstoffgas ein, Die nacheinander ausfallenden Fraktionen besaßen folgende Schmelzpunkte:

1) 105°—120°; 2) 115°—120°; 3) 97°—105°; 4) 94°—100°;
A B

Die mit A bezeichneten Fraktionen lieferten nach dem Zersetzen eine Base vom Sdp. 170° (10")[1]). Das aus ihr zurückgewonnene salzsaure Salz schmolz bei 120°—122°; daneben erhielt man einen geringen Niederschlag vom Schmp. 98°—100°. Ein abermaliges Zersetzen lieferte einen Siedepunkt 151°—152° (10").

Die Fraktion unter B lieferte zunächst eine Base vom Sdp. 179°. Das Destillat gab ein salzsaures Salz vom Schmp. 98°—110°. Nach der Zersetzung wurde der Siedepunkt der Base zu 149°—150° gefunden. Das niedrig schmelzende Salz war im Vergleich zum Isomeren sehr leicht zersetzlich

Da diese Trennung nicht befriedigen konnte, suchte man das Basengemisch durch die Pikrate zu zerlegen. Man mußte aber feststellen, daß die Pikrate ebenfalls ungeeignet sind, da sie nur sehr schwer entstehen. Das Benzylderivat vom Sdp. 151°—152° (HCl-Salz: Schmp. 120°—122°) gab ein Pikrat vom Schmp. 98°—100°, das andere ein Pikrat vom Schmp. 87,5°—96°. Eine Trennung beider durch Umkristallisieren oder fraktioniertes Fällen war wegen der ungefähr gleichen Löslichkeit in Äther und Alkohol nicht möglich. Die Siedepunkte des 1-Benzyl-3-methyl- und des 1-Benzyl-5-methyl-pyrazols liegen nur wenige Grade auseinander, ebenso die Schmelzpunkte der Pikrate. Beide Isomere wurden von Herrn Hollmann[2]) durch Abbau der isomeren N-benzylierten Methyl-pyrazol-carbonsäuren in reinem Zustand erhalten, konnten aber, wenn sie nebeneinander durch Ben-

1) Die hier angeführten Siedepunkte können keinen Anspruch auf Genauigkeit machen, da wie später gezeigt wird, ein Isomerengemisch vorlag.

2) Inaug.-Diss. Marburg 1926.

zylierung des 3-Methyl-pyrazols entstanden waren, nicht getrennt werden. Bei der großen Ähnlichkeit in Löslichkeitsverhältnissen, Schmelzpunkten und Siedetemperaturen, die zwischen den 4-Chlor-pyrazolen und den einfachen Pyrazolen bestehen, war es begreiflich daß auch bei meinen Körpern Siedepunkte und Schmelzpunkte der Pikrate nahe zusammen liegen.

Ich stellte daher nach dem Verfahren von Hollmann das 1-Benzyl-3-methl-pyrazol (Sdp. 257°) und das 1-Benzyl-5-methyl-pyrazol (Sdp. 265°) dar. Durch Chlorieren mit Sulfurylchlorid wurde aus dem ersteren ein salzsaures Salz vom Schmp. 110°—112° erhalten. Die freie Base hat den Sdp. 281° und gibt ein hellgelbes Pikrat vom Schmp. 95°—96°.

Das salzsaure Salz des 1-Benzyl-5-methyl-4-chlor-pyrazols besitzt den Schmp. 115°—117°. Die zugehörige Base siedet bei 288°. Das Pikrat ist ein goldgelb gefärbtes kristallines Pulver vom Schmp. 102°. Die Pikrate der beiden Isomeren unterscheiden sich, wie bemerkt, in ihren Löslichkeitsverhältnissen nicht.

Ein Vergleich der rein dargestellten Benzyl-chlor-pyrazole mit den bei der Benzylierung des 3-Methyl-4-chlor-pyrazols erhaltenen Produkten zeigt, daß auch hier beide Isomere entstanden sind, sich aber nicht trennen ließen.

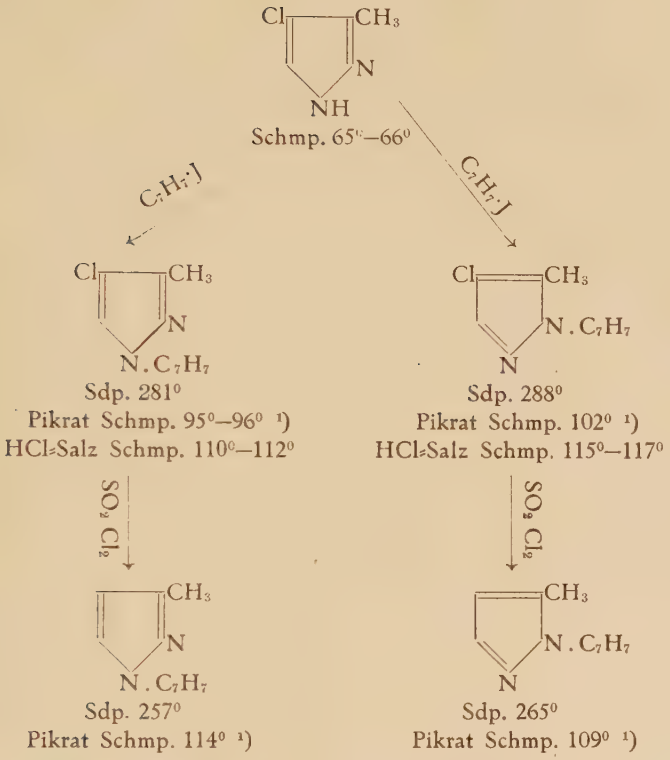
(Formeln s. folgende Seite)

Isomere 4-Brom-pyrazole.

1,3-Dimethyl- und 1,5-Dimethyl-4-brom-pyrazol

Durch Bromieren des 3-Methyl-pyrazols in Eisessig erhält man das bereits von v. Auwers und Kohlhaas[1]) dargestellte und spektrochemisch untersuchte 3-Methyl-4-brom-pyrazol. Der Schmp. 70°—72° und das Pikrat vom Schmp. 158° wurden in Uebereinstimmung mit obigen Angaben gefunden. Die Methylierung ergab ein Destillat, das durch Ausgangsmaterial verunreinigt war. Durch Behandeln mit Natron-

1) A. 437, 46 (1924).



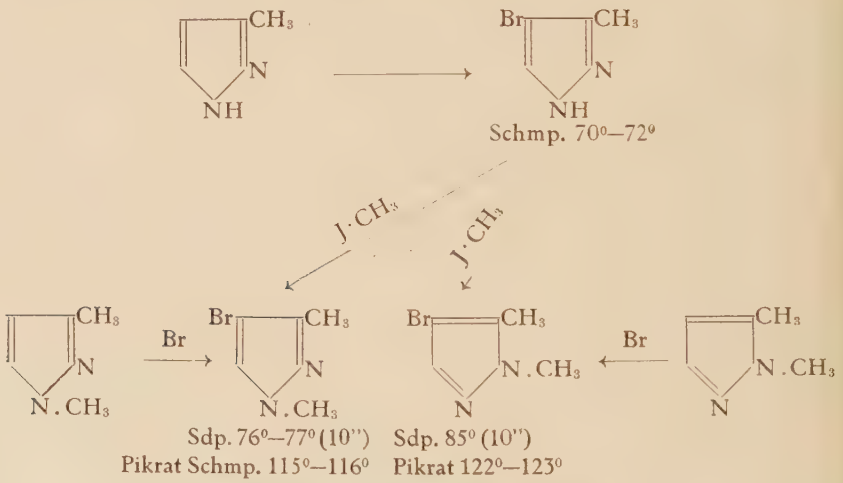
1) Im Allgemeinen findet man bei den N-Alkyl-pyrazolen, daß die 1,5-Derivate höhere Siedepunkte besitzen und höher schmelzende Pikrate bilden. Die N-Methyl-, Aethyl-, Allyl-pyrazole, die N-Methyl-, -Benzyl-4-chlor-pyrazole und das N-Methyl-4-brom-pyrazol befolgen diese Regel. Nur die N-Benzyl-pyrazole machen eine Ausnahme, indem der höher siedenden Base das niedriger schmelzende Pikrat entspricht.

---

lauge wurde es entfernt und ein Isomerengemisch vom Sdp. 81°—105°(10") erhalten. Die Isomeren lassen sich durch die Löslichkeit ihrer Pikrate in Aether und verdünntem Methylalkohol trennen. Beim Ausfällen der Pikrate aus Aether fällt zunächst das Pikrat des 1,5-Dimethyl-4-brom-pyrazols aus. Durch mehrfaches Ausziehen mit Aether erhält man ein konstant bei 122°—123° schmelzendes Pikrat. In der Mutterlauge befindet sich das 1,3-Derivat. Nach dem

Verdampfen des Aethers wird es in Aethylalkohol gelöst und mit Wasser ausgespritzt. Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Operation kam man zu dem konstanten Schmp. 116°—117°. Aus den Pikraten erhielt man das 1,3-Dimethyl-4-brom-pyrazol vom Sdp. 76°—77° (10") und das 1,5 Dimetyl-4-brom-pyrazol vom Sdp. 85° (10"). Letzteres erstarrt und schmilzt bei 41°.

Beide Isomere waren von Herrn Hollmann[1]) schon auf anderem Wege erhalten worden, sodaß die Konstitution durch Vergleich der Siedepunkte und Pikratschmelzpunkte festgestellt werden konnte.



Isomere 4-Nitro-pyrazole.

1,3-Dimethyl- und 1,5-Dimethyl-4-nitro-pyrazol.

Als Ausgangsmaterial benutzte man das von Knorr[2]) bereits dargestellte 3-Methyl-4-nitro-pyrazol, das durch Nitrieren von 3-Methyl-pyrazol erhalten wurde. Den Schmp. 134° fand man in Uebereinstimmung mit Knorr. Bei der Methylierung erhielt man ein festes Produkt. Zunächst versuchte man durch Destillation die Isomeren zu trennen,

1) Ber. 59, 606 (1926).
2) A. 279. 228 (1894).

aber das Gemisch siedete fast konstant bei 136°(10"), nur geringe Mengen gingen bei 137° und 138° über.

Schließlich fand man, daß sich die Isomeren durch ihre Löslichkeit in Methylalkohol unterscheiden. Das 1, 5-Derivat ist schwerer löslich als das Isomere. Durch sechsmaliges Umkristalliseren gelang es, das 1, 5-Dimethyl-4-nitro-pyrazol auf den Schmp. 113,5°—114° zu bringen.

Das 1, 3-Derivat dagegen konnte aus der Mutterlauge nicht rein erhalten werden. Es wurde schließlich durch Nitrieren von reinem 1, 3-Dimethyl-pyrazol gewonnen und schmolz bei 73°—74°. Bei der Nitrierung des 1, 5-Dimethyl-pyrazols erhielt man eine Substanz, die mit dem auf dem anderen Wege dargestellten Nitro-derivat vom Schmp. 113,5°—114° identisch war.

An ein Gemisch der beiden Isomeren lagerte man Jodmethyl an und erhielt ein einheitliches, schwach gelb gefärbtes quartäres Salz, das, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, zwischen 168,5° und 171,5° schmolz.

Die Spaltung des Jodmethylates lieferte in Uebereinstimmung mit den 4-Chlor-derivaten beide Isomere nebeneinander.

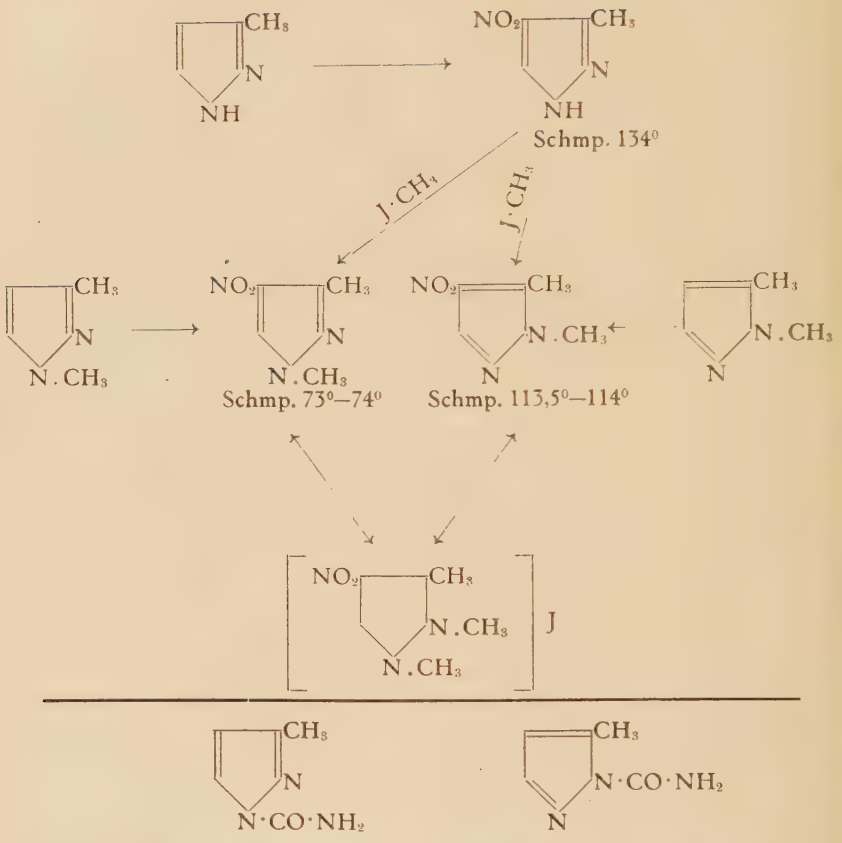
Die negative Nitro-Gruppe hat auf die Haftfestigkeit der Alkyle an den Stickstoffatomen demnach ebensowenig Einfluß wie Chlor oder Brom.

(Formeln s. folgende Seite)

4-Chlor-acyl-pyrazole.

Während bekanntlich Indazole bei der Acylierung in der Regel paarweise isomere Verbindungen liefern, von denen eine Form sich als weniger beständig erweist und in die andere umgelagert werden kann, sind bisher nur in vereinzelten Fällen bei den Pyrazolen ähnliche Isomerieerscheinungen beobachtet worden. So konnten z. B. isomere Carbonamide [1]) hergestellt werden, und ebenso wurden ver-

1) v. Auwers u. Daniel, J. pr. (2) 110, 243 ff. (1925).



schiedene Acylderivate des 3,5-Phenyl-chlor-pyrazols [1]) in isomeren Formen gewonnen.

Ich untersuchte die Acylierung vom 3-Methyl-4-chlor-pyrazol und stellte ein Acetyl-, Benzoyl- und o-Nitro-benzoyl-derivat her.

Zunächst wurde, um das »stabile« Acetylderivat zu erhalten, 3-Methyl-4-chlor-pyrazol mit Acetylchlorid im Bombenrohr einen Tag auf 100° erhitzt. Neben dem salzsauren Salz des Ausgangsmaterials wurde ein Acetyl-methyl-4-chlor-pyrazol vom Sdp. 77°-78° (9″) und Schmp. 34° erhalten.

1) v. Auwers u. Mauß, J. pr. (2) 110, 215 ff. (1925).

Auch durch Kochen des Chlor-pyrazols mit Acetylchlorid erhielt man denselben Körper.

Nun suchte man nach dem »labilen« Körper und arbeitete unter milderen Bedingungen in der Kälte. Aber weder beim Einwirken von Acetylchlorid auf das Natriumsalz oder Silberzalz, noch bei der Umsetzung von Chlorpyrazol mit Acetylchlorid in einer stark gekühlten Pyridinlösung, erhielt man einen Körper von anderen Eigenschaften. Man fand wohl, daß bei dem Versuch in Pyridin ein Acetylderivat entstanden war, das bei 79°(10") destillierte und bei 32° schmolz; aber die Schmelzpunkte der Mischungen mit obigen Präparaten zeigten keine Depression, ferner wiesen auch die optischen Konstanten [1]) nur so geringe Unterschiede auf, daß man beide Körper als identisch ansehen muß.

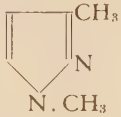
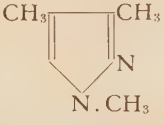
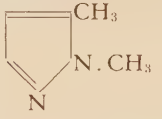
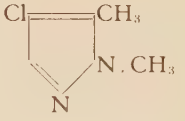
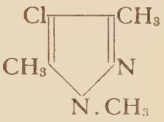
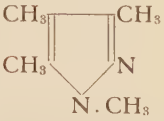
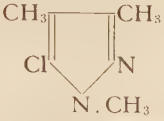
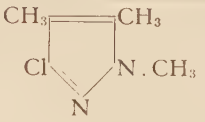
Bei der Benzoylierung erhielt man sowohl beim Kochen des 3-Methyl-4-chlor-pyrazols mit Benzoylchlorid unter Rückfluß, als auch bei der Umsetzung in Pyridin ein N-Benzoyl-3-methyl-4-chlor-pyrazol vom Schmp. 48°—49°. Nebenher entstand noch Benzoesäure, was auf eine leichte Verseifbarkeit des Körpers schließen läßt. Arbeitete man unter Feuchtigkeitsausschluß, indem man das Silbersalz in absolutem Aether mit Benzoylchlorid umsetzte, so erhielt man nur das Benzoyl-chlor-pyrazol vom Schmp. 48°—49°, keine Benzoesäure.

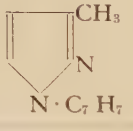
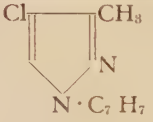
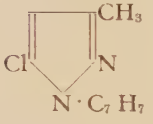
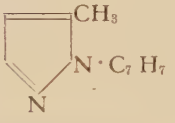
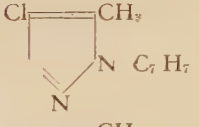
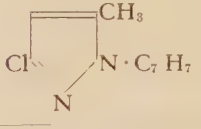
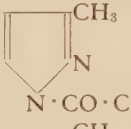
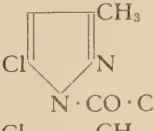
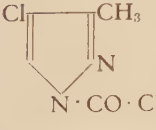
Auch die Versuche mit o-Nitro-benzoyl-chlorid lieferten beim Kochen unter Rückfluß, durch Umsetzen des Silbersalzes und in Pyridin nur ein o-Nitro-benzoyl-methyl-4-chlor-pyrazol vom Schmp. 188°—189°. Zwar schmolzen die gewonnenen Rohproduckte gewöhnlich etwas tiefer, ließen sich aber schon durch einmaliges Umkristallisieren auf den richtigen Schmelzpunkt bringen. Die Ausbeuten lassen darauf schließen, daß nur geringe Verunreinigungen vorhanden waren, die vielleicht von verseifter o-Nitro-benzoesäure herrühren.

Welche der beiden möglichen Formen den N-Acyl-derivaten entspricht, läßt sich auf Grund dieser Versuche nicht sagen.

1) Siehe praktischen Teil.

Der Einfluß des Chlors auf den Pyrazolkern auf Grund spektrochemischer Untersuchungen.

Nr.	Formel	Sdp.	$d_4^{20^0}$	$n_{He}^{20^0}$	$E\,\Sigma_\alpha$	$E\,\Sigma_D$	$E\,(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$ in %	$E\,(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$ in %
1.[1])		136°	0,953	1,471	—0,40	—0,45	—15	—15
2.		177°	1,151	1,490	—0,45	—0,47	—14	—11
3.[2])		165°	0,951	1,476	—0,46	—0,49	—11	—12
4.[1])		153°	0,980	1,480	—0,73	—0,77	—15	—16
5.		184°-185°	1,166	1,496	—0,55	—0,57	—15	—16
6.[3])		85° (15")	1.124	1.494	—0,41	—0,44	—11	— —
7.[4])		192°	0.947	1,481	—0,37	—0,39	— 9	—11
8.[5])		68° (13")	1,108	1,487	—0,35	—0,37	—11	—12
9.[5])		108° (13")	1.137	1.509	—0,22	—0,30	—10	— —

Nr.	Formel	Sdp.	$d_4^{20°}$	$n_{He}^{20°}$	$E\,\Sigma_\alpha$	$E\,\Sigma_D$	$E\,(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$ in %	$E\,(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$ in %
10.[1]		130° (9")	1.049	1.551	−0.19	−0.20	−1.5	−1.8
11.		281°	1,156	1,555	−0,10	−0,12	— 1	— —
12.[6]		146° (13")	1,161	1,556	−0,16	−0,18	— 2	— 2
13.[1]		132°	1,061	1,555	−0,34	−0,37	— 3	— 4
14.		288°	1,178	1,559	−0,46	−0,46	— 1	— 3
15.[6]		177°-180° (13")	1,173	1,563	−0,18	−0,19	— 2	— 2
16.[7]		70-71° (10")	1.072	1,492	+0,19	+0,19	+ 9	+ 6
17.[8]		200°	1,237	1,510	+0,08	+0,07	+ 6	+ 3
18.		77.5° (10")	1.223	1.505	+0.12	+0.12	+10	+11

1) Nach Hollmann, Inaug.-Diss., Marburg 1926. — 2) v. Auwers und Kohlhaas, A. 237,44 (1924). — 3) Die Bestimmungen wurden von Herrn Dr. Ottens ausgeführt. — 4) Nach Knorr, a.a.O., S. 235. — 5) Die Konstanten wurden von Frl. W. Ernst bestimmt. — 6) Nach Niemeyer, J. pr. (2) 110, 164, (1925). — 7) Dargestellt von Daniel, J. pr. (2) 110, 254 (1925). — 8) Dargestellt von Mauß, J. pr. (2) 110, 232 (1925).

Die in vorliegender Arbeit beschriebenen bisher unbekannten Pyrazole sind, soweit ihre Schmelzpunkte unter 100° liegen, optisch untersucht worden. Sie ergänzen das bisher bekannte Material und ermöglichen interessante Schlüsse über den Einfluß von Chlor auf den Pyrazolkern (s. Tabelle auf Seite 40—41).

Wie Körper 1, 2 u. 3 zeigen ruft der Eintrittt eines Chloratoms oder eines Methyls in 4-Stellung keine Veränderung der spezifischen Exhaltationen hervor.

Bei den entsprechenden hierzu gehörigen 1, 5-Derivaten (4 u. 5) trifft dies auch annähernd zu.

Gleichwertigkeit von Chlor und Methyl zeigt sich bei den Körpern 6, 7 u. 8 mit drei Methylgruppen.

Auch bei den Benzyl-methyl-pyrazolen ruft der Eintritt von Chlor in 4- oder 5-Stellung in der Regel keine nennenswerte Veränderung hervor (10—15). Nur beim 1-Benzyl-5-methyl-4-chlor-pyrazol Nr. 15 findet man eine Abweichung; ob diese tatsächlich vorhanden oder etwa nur durch die Beschaffenheit des betreffenden Präparates bedingt ist, bleibt noch zu untersuchen.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß auch bei den N-Acylderivaten (Nr. 16—18) Chlor in 4- oder 5-Stellung kaum einen Einfluß auf die optischen Konstanten hat.

Allyl-pyrazole.

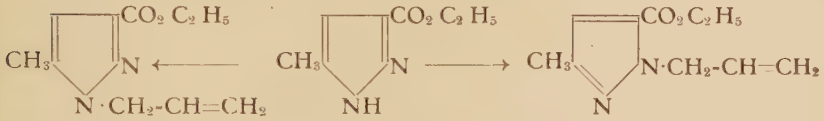
1-Allyl-3-methyl- und 1-Allyl-5-methyl-pyrazol.

Nachdem Hollmann festgestellt hatte, daß entgegen den Angaben von Broche beide Dimethyl-, Aethyl-methyl- und Benzyl-methyl-pyrazole existenzfähig sind, mußten noch die Isomerieverhältnisse der Allyl-methyl-pyrazole geklärt werden. Daniel[1]) hatte bei der Allylierung des 3-Methyl-pyrazols nur eine Verbindung erhalten, die bei 174°—175° siedete und ein Pikrat vom Schmp. 106°—108° lieferte. Um beide Isomere zu bekommen, schlug man denselben Weg

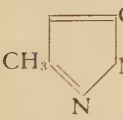
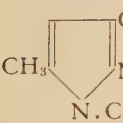
1) J. pr. (2) 110, 250 (1925).

ein, auf dem Hollmann die oben angeführten Isomeren gewonnen hatte.

3-Methyl-pyrazol-5-carbonsäure-aethylester wurde mit Allylbromid und Natrium in absol. Alkohol bis zur neutralen Reaktion gekocht. Man erhielt den 1-Allyl-3-methyl-5-carbonsäure-aethylester, ein dünnflüssiges Oel vom Siedep. 122° (11"), und den 1-Allyl-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäure-aethylester, ein zähflüssiges Oel vom Sdp. 164° (12"). Die Mengenverhältnisse waren ungefähr wie 1 : 2.



Die Konstitution dieser Ester wurde durch Vergleich ihrer physikalischen Konstanten mit den entsprechenden Methyl-, Aethyl- und Benzyl-Verbindungen festgestellt [1]).

Formel	Sdp.	$d_4^{20°}$	$n_D^{20°}$	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$
	122° (11")	1,046	1,4887	+0,34	+0,35	+12%	+17%
	164° (12")	1,077	1,5016	+0,13	+0,13	+6%	+10%

Die 1,3-Derivate haben ebenso wie die entsprechenden Methyl-, Aethyl- und Benzyl-Verbindungen niederigere Siedepunkte, Dichten und Brechungskoeffizenten, dagegen größere spezifische Exhhaltationen als die 1,5-Derivate. Somit dürfte die Konstitution der Allyl-methyl-pyrazol-carbonester feststehen.

1) Siehe: Inaug.-Diss. Hollmann, Marburg 1926.

Beide Ester werden schon in der Kälte durch Claisen'sche Kalilauge verseift, während von den entsprechenden Benzylderivaten das eine widerstandsfähiger ist.

Die freie 1-Allyl-3-methyl-pyrazol-5-carbonsäure schmilzt bei 123°—124°. Von den Präparaten der isomeren Säure schmolz das zuerst erhaltene unscharf bei 117°—121°, jedoch ergab die Analyse richtige Werte. Als man die Verseifung des Esters wiederholte, erhielt man ein Präparat, dessen Schmp. bei 81,5°—82,5° lag. Die Analyse stimmte auf ein Hydrat mit 1 Mol Kristallwasser. Es gelang jedoch nicht, die Säure zu entwässern.

Die Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Säure vom Schmp. 123°—124° lieferte das 1-Allyl-3-methyl-pyrazol als farbloses Oel vom Sdp. 171°. Aus komzentrierter ätherischer Lösung wird durch Pikrinsäure ein goldgelbes kristallines Pikrat gefällt, das bei 78°—79° schmilzt.

Aus der isomeren Säure erhielt man das 1-Allyl-5-methyl-pyrazol vom Sdp. 181°—182°. Sein zitronengelbes Pikrat fällt aus verdünnter ätherischer Lösung sofort aus und schmilzt bei 114°—115°. Auch in Methylalkohol ist dieses Salz schwerer löslich als sein Isomeres. Hierauf beruht die Trennungsmethode, wenn beide Isomere nebeneinander auftreten.

Daniel hatte bei der Allylierung des 3-Methyl-pyrazols nur ein Allylderivat gefunden, dem er auf Grund der Untersuchungen von Broche die Konstitution eines 1,3-Derivates zuschrieb. Er fing ein Destillat vom Sdp. 172°—176° auf, das er über das Pikrat reinigte. Er fand, daß das ausfallende Pikrat mit dem Pikrat des bei der Allylierung nicht verbrauchten Ausgangsmaterials verunreinigt war und trennte beide durch Umkristallisieren aus Methylalkohol. Er erhielt auf diese Weise ein Pikrat vom Schmp. 106°—108°, das, zersetzt, eine Base vom Sdp. 174°—175° lieferte. Dieser Körper muß aber, wie obige Konstanten der Allylpyrazole zeigen, noch ein Gemisch der Isomeren gewesen sein.

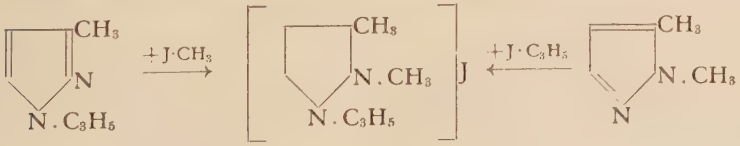
Dieser Versuch wurde in denselben Mengenverhältnissen nachgearbeitet. Man fing das Destillat von 170°—184° auf und führte es in das Pikrat über, indem man 27 g Pikrinsäure in 1 Liter Aether zu 15 g des Basengemisches in 50 ccm Aether zugab. Es fiel sofort ein Pikrat vom Schmp. 92°—95° aus, das durch Umkristallisieren aus viel Methylalkohol das reine Pikrat des 1-Allyl-methyl-pyrazols vom Schmp. 114°—115° lieferte.

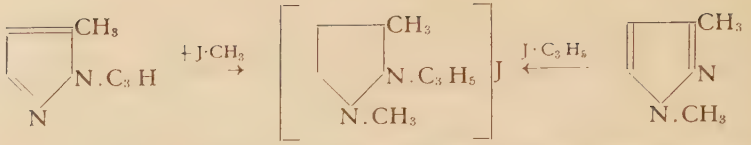
Die ätherische Mutterlauge wurde zur Hälfte eingedampft. Beim Abkühlen kristallisierte ein Pikrat vom Schmp. 62°—68° aus, das nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol bei 78°—79° schmolz, also das Pikrat des 1-Allyl-3-methyl-pyrazols war. Was die Mengenverhältnisse der bei der Allylierung des 3-Methyl-pyrazols entstandenen Isomeren anbetrifft, so erhielt man auf 2 Teile 1,5-Derivat 3 Teile 1,3-Derivat. Die Identität der Isomeren wurde durch die Mischschmelzpunkte der Pikrate mit den durch Abbau der Carbonsäuren erhaltenen Präparaten erwiesen.

Als man die Mutterlauge völlig verdampfte, fand man das Pikrat des 3-Methyl-pyrazols, des unverbrauchten Ausgangsmaterials.

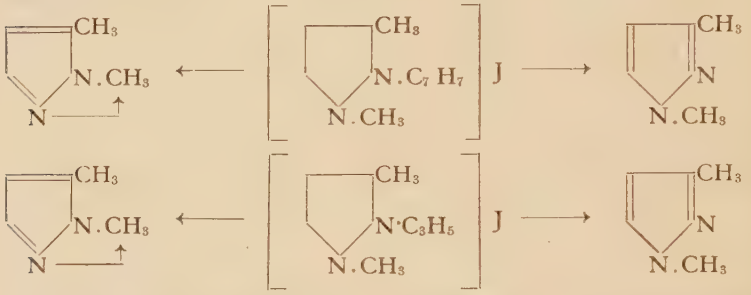
Hollmann hatte die Haftfestigkeit von Methyl, Äthyl und Benzyl am Stickstoff des Pyrazolkerns untersucht und festgestellt, daß Benzyl am lockersten und Äthyl am festesten hafteten. Vom Allyl erwartete man eine noch geringere Valenzbeanspruchung als vom Benzyl.

Um die Haftfestigkeit des Allyls zu untersuchen, wollte man die beiden möglichen quartären Salze sowohl durch Anlagerung von Jodmethyl an die isomeren Allyl-methyl-pyrazole, als auch durch Anlagerung von Allyl-jodid an die isomeren Dimethyl-pyrazole herstellen. Man mußte dann zu zwei identischen quartären Salzen kommen.



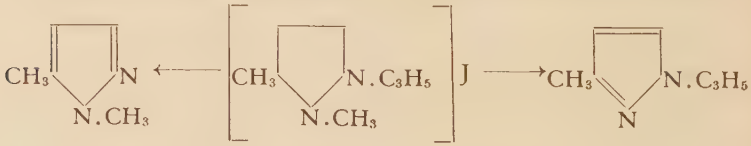


Von der Spaltung erwartete man infolge der geringen Valenzkraft des Allyls dasselbe Ergebnis wie bei den entsprechenden Benzylsalzen. Hier entstanden unter Wanderung eines Methyls beide Dimethylpyrazole in gleichen Mengen nebeneinander.

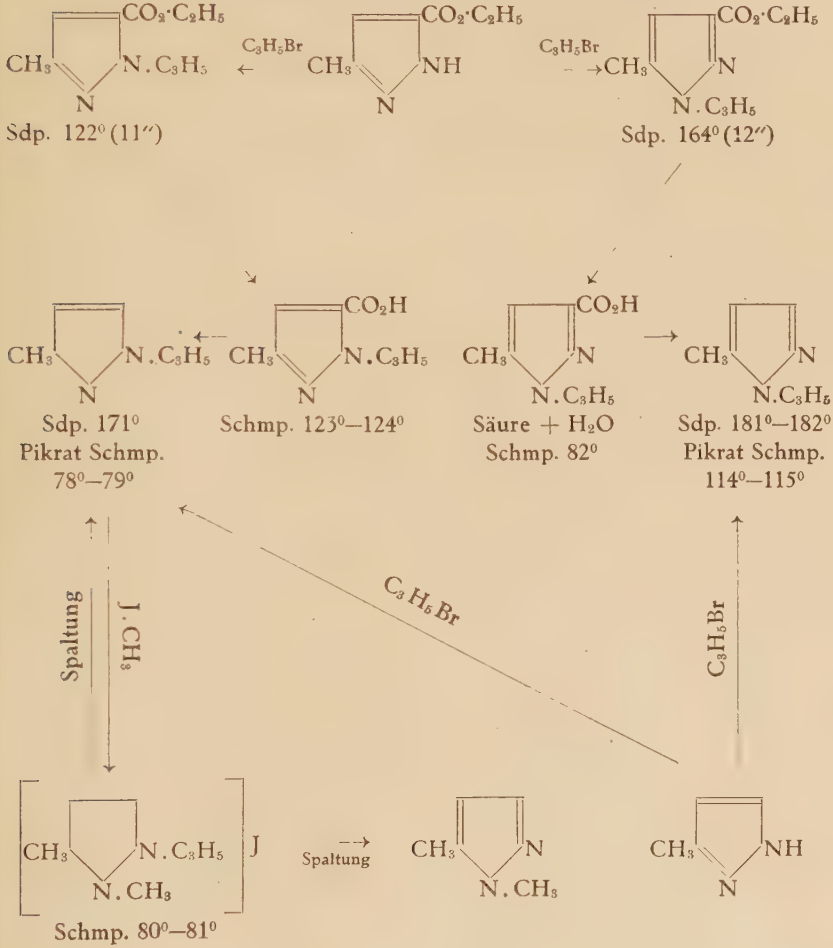


Bei der Anlagerung von Jodmethyl an das 1-Allyl-3-methyl-pyrazol erhielt man das 1-Allyl-2, 3-dimethyl-pyrazolium-jodid vom Schmp. 80°—81°. Die Anlagerung von Jodmethyl an das isomere 1-Allyl-5-methyl-pyrazol gelang wider Erwarten nicht, ebenso wenig die Anlagerung von Allyljodid an die isomeren Dimethylpyrazole. Es konnte daher nur die Spaltung des 1, 5-Dimethyl-2-allyl-pyrazolium-jodids vorgenommen werden.

Das Spaltungsprodukt wurde in das Pikrat verwandelt. Man erhielt das in Äther schwer lösliche Pikrat des 1, 5-Dimethyl-pyrazols vom Schmp. 172° und das leicht lösliche des 1-Allyl-3-methyl-pyrazols vom Schmp. 78°—79°. Von letzterem erhielt man nur $^1/_{10}$ der Gewichtsmenge des ersteren. Die Identifizierung geschah durch Mischschmelzpunkte.



Dieses Spaltungsergebnis zeigt, daß das Allyl, dem man allgemein noch weniger Valenzbeanspruchung zuschreibt als dem Benzyl, in diesem Falle fester als Benzyl gebunden ist.



Praktischer Teil.

Isomere 5-Chlor-pyrazole.

3,4-Dimethyl-pyrazolon-(5).

Das Pyrazolon wurde aus Methyl-acetessigester — dargestellt nach v. Auwers[1]) — und Hydrazin nach der Vorschrift v. Rothenburgs[2]) gewonnen. Läßt man zu dem im Wasser verteilten Ester die berechnete Menge 90%ige Hydrazinhydratlösung unter Kühlung zutropfen, so beginnt das Pyrazolon sofort sich auszuscheiden. Zur Beendigung der Reaktion erwärmt man kurz auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wird das Pyrazolon abgesaugt. Die Präparate schmelzen nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol um 250° oder höher — bis zu 270° — jenachdem, ob langsam oder schnell erhitzt wurde. v. Rothenburg und Bouveault[3]) geben 249° bezw. 256° an. Ausbeute: 90% d. Th. — Es wurde festgestellt, daß das Pyrazolon kein Pikrat bildet.

3,4-Dimethyl-5-chlor-pyrazol.

Die Überführung des Pyrazolons in das Chlorpyrazol wurde analog des Vorschrift von Michaelis und Lachwitz[4]) vorgenommen. 1 Mol Pyrazolon wurde mit 1½ Mol Phosphoroxychlorid 6 Stunden im Bombenrohr auf 200° erhitzt, und dann der Rohrinhalt zwecks Entfernung des überschüssigen Phosphoroxychlorids in Eiswasser gegossen. Die ausgeschiedenen Verunreinigungen filtrierte man ab und

1) Ber. 46, 504 (1913).
2) J. pr. (2) 52, 40 (1895).
3) Bl. (3) 27, 1103 (1902).
4) Ber. 43, 2106 (1910).

neutralisierte dann mit fester Soda. Das abgeschiedene Chlor-pyrazol ging bei der Destillation unter 14 mm Druck bei 146° über. Zur Weiterverarbeitung genügte das so gereinigte Produkt. Aus dem Filtrat konnten durch Ausäthern noch geringe Mengen Chlorpyrazol gewonnen werden. Ausbeute: Bis zu 60% d. Th.

Das 3, 4-Dimethyl-5-chlor-pyrazol ist in verdünnter und konzentrierter Salzsäure löslich, in kalter Natronlauge unlöslich, in heißer löslich. Leicht löslich ist es in Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther und Petroläther; schwer in kaltem Wasser.

Der Körper läßt sich aus verdünntem Methylalkohol umkristallisieren und schmilzt bei 122°.

Sein Pikrat fällt aus Äther als hellgelbes kristallines Pulver aus, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 150°—151° schmilzt.

0,1380 g Sbst.: 0,1512 g AgCl.

$C_5H_7N_2Cl$. Ber.: 27.2% Cl. Gef.: 27,1% Cl.

1, 3, 4-Trimethyl-5-chlor-pyrazol und 1, 4, 5-Trimethyl-3-chlor-pyrazol.

Eine Lösung von 1 Mol Dimethyl-chlor-pyrazol, 1 Atg. Natrium und etwas mehr als 1 Mol Jodmethyl in absol. Methylalkohol wird unter Quecksilberverschluß bis zur neutralen Reaktion erhitzt. Dann dampft man den Alkohol ab, versetzt mit Wasser, nimmt das abgeschiedene Öl in Äther auf, trocknet den Ätherauszug und destilliert nach Verdampfen des Äthers im Vakuum. Es wurden deutlich zwei Fraktionen erkannt: 1) 68°—80°(12″) und 2) 108°—120°(12″). Außerdem fand sich noch eine kleine Menge unverbrauchten Ausgangsmaterials vor.

Fraktion 1), das 1, 3, 4-Trimethyl-5-chlor-pyrazol siedete nach öfterem Rektifizieren konstant bei 68°(13″). Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in Äthyl- und Methyl-Alkohol und Äther. Es bildet in ätherischer Lösung ein gelbes Pikrat, das erst nach Reiben

der Gefäßwand mit einem Glasstab ausfällt. Aus Alkohol kristallisiert es in groben Kristallen vom Schmp. 130°.

0,0954 g Sbst.: 0,0942 g AgCl.

$C_6H_9N_2Cl$. Ber.: 24.6% Cl. Gef.: 24.4% Cl.

$d_4^{20} = 1{,}1082.$ $n_{He}^{20} = 1.487.$[1])

Fraktion 2) war das 1, 4, 5-Trimethyl-3-chlor-pyrazol. Der Siedepunkt lag nach öfterem Rektifizieren bei 108°(13″). Der Körper erstarrt und schmilzt nach dem Umkristalisieren aus siedendem Petroläther bei 30°—31°. Er ist leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. Ferner löst sich die Substanz in verdünnter und konzentrierter Salzsäure.

Das Pikrat fällt aus ätherischer Lösung sofort aus. Es ist grünlich-gelb gefärbt, kristallisiert aus Äthylalkohol in kleinen Nadeln und schmilzt bei 111°—122°.

0,1172 g Sbst.: 0,1156 g AgCl.

$C_6H_9N_2Cl$. Ber.: 24.6% Cl. Gef.: 24.4% Cl.

$d_4^{20} = 1{,}137.$ $n_{He}^{20} = 1.509.$[2])

1. 3, 4-Trimethyl-pyrazolon-(5).

Das 1, 3, 4-Trimethyl-pyrazolon-(5) wurde nach den Vorschriften dargestellt, die Knorr[3]) und Hadank[4]) für analoge Körper gegeben haben.

Zu einer alkoholischen Lösung von Methyl-acet-essigester wird eine wässerige Lösung von Methyl-hydrazin gegeben, die durch Neutralisation von Methyl-hydrazin-sulfat mit Soda gewonnen wird. Man erhitzt 2 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß bis zur bleibenden alkalischen Reaktion. Alkohol und Wasser werden bis 100° abgetrieben, dann wird im Vakuum weiter destilliert. Bei 154°(19″) geht ein farbloses Öl über, das bald zu einer gelb bis rot gefärbten Substanz erstarrt. Ausbeute: 60% d. Th.

1) Die optischen Konstanten wurden von Frl. W. Ernst bestimmt.
2) Siehe Anm. 1)
3) A. 279, 236 (1894). 4) Inaug.-Diss. Rostok (1908).

Das Pyrazol ist in verdünnter Salzsäure und verdünnter Natronlauge löslich; ferner leicht löslich in Äthyl- und Methyl-Alkohol, sowie Wasser, schwer in Äther, Petroläther, Schwerbenzin und Benzol. Es zieht an der Luft Wasser an. Nach Umkristallisieren aus Benzol und Trocknen bis zu konstantem Gewicht wurde der Schmelzpunkt bei 134°—135° gefunden. Der Körper bildet in Wasser ein gelbes kristallines Pikrat, das sich aus Äthylalkohol umkristallisieren läßt. Schmp. 148°.

0,1274 g Sbst.; 25.2 ccm N, 19°, 749 mm.
$C_6H_{10}ON_2$. Ber.: 22.2% N. Gef.: 22,2% N.

Erhitzen des 1, 3, 4-Trimethyl-pyrazolons mit Phosphoroxychlorid.

a. auf 200°.

6 g 1, 3, 4-pyrazolon-(5) wurden mit der $1^1/_2$ Mol entsprechenden Menge Phosphoroxychlorid (10,5 g) 6 Stunden im Rohr auf 200° erhitzt. Der Bombeninhalt wurde auf Eis gegossen und neutralisiert. Es schied sich ein braungefärbtes Öl aus, das in Äther aufgenommen, getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers im Vakuum destilliert wurde. Man erhielt 2 Fraktionen von 69°—72° (1, 3, 4-Trimethyl-5-chlor-pyrazol) und 108°—112° (1, 4, 5-Trimethyl-3-chlor-pyrazol). Die Identität dieser Präparate mit den durch Methylierung des 3, 4-Dimethyl-5-chlor-pyrazols entstandenen wurde durch die Pikrate festgestellt.

b. auf 145°.

Wurde in den gleichen Mengenverhältnissen wie oben nur auf 145° erhitzt und genau wie unter a. aufgearbeitet, so erhielt man ein Reaktionsprodukt, das fast gänzlich bei 65°—66° (12") destillierte, also nur 1, 3, 4-Trimethyl-5-chlor-pyrazol war. Ein zurückgebliebener geringer Rückstand konnte nicht untersucht werden. Die Identifizierung mit dem anderem Wege entstandenen entsprechenden Präparate geschah wieder durch die Pikrate.

Versuch zur Umlagerung des 1, 3, 4-Trimethyl-5-chlor-pyrazols mit Phosphoroxychlorid.

1,5 g 1, 3, 4-Trimethyl-5-chlor-pyrazol wurden 8 Stunden mit der $1^1/_2$ fachen molaren Menge Phosphoroxychlorid auf 200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen; es schied sich ein schwarzes verharztes Produkt aus, das abfiltriert wurde. Nach dem Neutralisieren wurde ausgeäthert, getrocknet und im Vakuum destilliert. Zwischen 100° und 130° (12″) gingen 0,180 g eines Körpers über, der ein Rohpikrat vom Schmp. 101° lieferte. Nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol lag der Schmelzpunkt bei 104°. Mischschmelzpunkt mit dem Pikrat des 1, 3, 4-Derivates (130°): 103°—117°. Mischschmelzpunkt mit dem Pikrat des 1, 4, 5-Derivates (111°—112°): 106°—108°.

Wenn auch der letzte Mischschmelzpunkt den Schluß zuläßt, daß eine Umlagerung stattgefunden hat, so spricht doch die geringe Menge an Umlagerungsprodukt dagegen. Der größte Teil des Ausgangsmaterials war verharzt.

Anlagerung von Jodmethyl an die isomeren Trimethyl-chlor-pyrazole.

Die beiden Isomeren wurden einzeln mit der doppelten molaren Menge Jodmethyl 2 Tage auf 100° im Rohr erhitzt. Die Reaktionsgemische hatte man im Wasser aufgenommen, dampfte zur Trockne ein, löste den Rückstand in absol. Alkohol und fällte das quartäre Salz mit absol. Äther. Die Anlagerung des Jodmethyls verlief bei beiden Isomeren quantitativ.

In beiden Fällen entstand ein quartäres Salz, dessen Schmelzpunkt je nach der Art des Erhitzens, zwischen 172°—182° lag (unter Zersetzung). Der Mischschmelzpunkt beider Präparate wurde bei 182° gefunden.

Beide Präparate bildeten in wässeriger Lösung ein Pikrat vom Schmp. 124°, das aus Alkohol umkristallisiert wurde. Der Mischschmelzpunkt beider Pikrate lag bei 123°.

0,1115 g Sbst. (aus 1,3,4-Derivat): 3,9 ccm n/10 $AgNO_3$.
0,1064 g (aus 1,4,5-Derivat) Sbst.: 3,74 ccm n/10 $AgNO_3$.
$C_7H_{12}N_2ClJ$. Ber.: 44,3%. Gef.: 44,4%; 44,6%.

Spaltung des Jodmethylates.

Die Spaltung der quartären Salze wurde entweder im Vakuum oder unter gewöhnlichem Druck vorgenommen. Bei Jodmethylaten ist die Spaltung im Vakuum vorzuziehen.

Die Spaltung beider getrennt erhaltenen und als identisch erwiesenen Präparate wurde wieder getrennt vorgenommen. Das Jodmethylat wurde im Vakuum über den Schmelzpunkt erhitzt. Um die Zersetzung beobachten zu können, wurde der Kolben mit hochgestelltem Destillationsrohr in ein Paraffinbad gebracht. Nach beendeter Abspaltung wurde das Destillationsrohr nach unten geneigt und das Spaltungsprodukt aufgefangen. Die aus dem 1,3,4-Derivat erhaltene Base destillierte bei 108°(13″) (1,4,5-Trimethyl-3-chlorpyrazol), die aus dem Jodmethylat des 1,4,5-Trimethyl-3-chlor-pyrazols gewonnene bei 108°—125°(13″). Beide lieferten ein Pikrat vom Schmp. 111°—112°. Es war also nur das 1,4,5-Derivat entstanden. Die Mischschmelzpunkte der Pikrate der beiden Spaltungsprodukte zeigten keine Depression, ebenfalls die Mischschmelzpunkte dieser Pikrate mit dem Pikrat des 1,4,5-Trimethyl-5-chlor-pyrazols.

Jodbenzylat des 1,3,4-Trimethyl-5-chlor-pyrazols.

3,5 g des Pyrazols erhitzte man mit 5,2 g Benzylchlorid (1 Mol) zwei Tage im Rohr auf 100°, den Rohrinhalt löste man in absol. Alkohol und fällte das quartäre Salz mit absol. Äther wieder aus. Das Rohprodukt schmolz bei 151°; einmaliges Lösen in absol. Alkohol und Wiederausfällen mit absol. Äther erhöhte den Schmelzpunkt auf 159,5°, wo er konstant blieb.

0,1390 g Subst.: 3,82 ccm n/10 $AgNO_3$.
$C_{13}H_{16}N_2ClJ$. Ber.: 35,0% J; Gef.: 34,9% J.

Spaltung des Jodbenzylates.

Die Spaltung wurde unter gewöhnlichem Druck vorgenommen. Das Spaltungsprodukt, das durch Jod braun gefärbt war, wurde in Äther aufgenommen, mit schwefliger Säure zur Entfernung des Jods geschüttelt, getrocknet und dann im Vakuum destilliert. Es wurden 2 Fraktionen beobachtet. Ein Teil des Spaltungsproduktes destillierte bei 69°—71° (13″) und war das 1, 3, 4-Trimethyl-5-chlor-pyrazol. Es lieferte ein Pikrat vom Schmp. 130°. Mischschmelzpunkt mit dem Pikrat des 1, 3, 4-Derivates (130°): 130°. Mischschmelzpunkt mit dem Pikrat des 1, 4, 5-Derivates (111°): 105°—110°.

Die zweite Fraktion war das 3, 4-Dimethyl-5-chlor-pyrazol; sie destillierte bei 130°—150° (13″) und gab ein Pikrat vom Schmp. 146°—149°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Pikrat des 3, 4-Dimethyl-5-chlor-pyrazols (150°—151°) zeigte keine Depression.

Ein Versuch, das Jodbenzylat des 1, 4, 5-Trimethyl-3-chlor-pyrazols zu erhalten gelang nicht. Obwohl 53 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt wurde, hatte keine Einwirkung des Jodbenzyls auf das Chlor-pyrazol stattgefunden.

1, 3-Dimethyl-5-chlor-pyrazolium-jodid.

Das 1, 3-Dimethyl-5-chlor-pyrazol wurde nach den Angaben Niemeyers[1]) hergestellt. 1 g 1, 3-Dimethyl-5-chlor-pyrazol wurden mit 1,7 g Benzyljodid zwei Tage im Rohr auf 100° erhitzt. Man erhielt 1,5 g des Pyrazoliumsalzes, das durch Lösen in absol. Alkohol und Fällen mit absol. Äther gereinigt wurde. Der Schmelzpunkt wurde bei 158° gefunden.

0,1078 g Subst.: 3,12 ccm $AgNO_3$.

$C_{12}H_{14}N_2ClJ$. Ber.: 36,4% J: Gef.: 36,7% J.

Spaltung des Jodbenzylates.

Bei der Spaltung erhielt man ein Öl und einen festen Körper. Das Öl konnte nicht identifiziert werden. Das feste

1) J. pr. (2) 110. 182 (1925).

Produkt schmolz bei 106°—110° und schien das 3-Methyl-5-chlor-pyrazol zu sein.

Der obige Versuch wurde wiederholt. Man erhitzte 3 g 1, 3-Dimethyl-5-chlor-pyrazol mit 5,1 g Benzyljodid im Rohr auf 100°. Nach zwei Tagen war die Umsetzung noch nicht vollständig; es wurde daher nochmals einen weiteren Tag erhitzt. Bei der Aufarbeitung erhielt man 3 g eines quartären Salzes, dessen Schmelzpunkt, je nach dem Erhitzen, zwischen 176° und 184° gefunden wurde. Die Analysen ergaben folgende Werte:

0,0922 g Subst.: 3,09 ccm, n/10 $AgNO_3$.
0,0794 g Subst.: 2,68 ccm, n/10 $AgNO_3$.
$C_{12}H_{14}N_2ClJ$. Ber.: 46,4% J. Gef.: 42,5% J; 42,8% J.

Auf die Spaltung dieses Salzes wurde verzichtet.

Isomere 4-chlor-pyrazole.

3, 5-Dimethyl-4-chlor-pyrazol.

Zu einer stark gekühlten Lösung von 3, 5-Dimethyl-pyrazol[1]) in absolutem Aether gab man allmählich 1¼ Mol gleichfalls gut gekühltes Sulfurylchlorid und ließ die Temperatur nicht über 0° steigen. Es fiel sofort ein weißer Niederschlag aus, das salzsaure 3, 5-Dimethyl-4-chlor-pyrazol. Das Salz wurde abgesaugt und im Exsikkator getrocknet, da es feucht unbeständig ist. Schmp. 160°—164°.

Das aus dem Salz durch Natronlauge in Freiheit gesetzte 3, 5-Dimethyl-4-chlor-pyrazol wurde aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 117,5°—118°; Sdp.: 220°—222°. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, in Petroläther, Äther, Methyl- und Äthylalkohol leicht löslich. Sein Pikrat läßt sich aus Äthylalkohol reinigen und schmilzt bei 192°. Es ist gelb gefärbt und kristallisiert in kleinen Nadeln.

0,1694 g Sbst.: 0,1849 g AgCl.
$C_5H_7N_2Cl$. Ber.: 27.2% Cl. Gef.: 27,0% Cl.

1) Dargestellt nach Posner. Ber. 24, 3980 (1901) oder nach Rosengarten, A. 279, 237 (1894).

1, 3, 5-Trimethyl-4-chlor-pyrazol.

Das Dimethyl-chlor-pyrazol wurde in verdünnter Natronlauge mit der doppelten Menge Dimethyl-sulfat 6 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten nahm man das abgeschiedene Öl in Äther auf, schüttelte mit Lauge durch, trocknete über Natriumsulfat, verdampfte den Äther und destillierte den Rückstand. Es ging alles bei 85° (15″) über. Das Trimethylpyrazol ist ein in Alkohol und Äther leicht lösliches farbloses Öl und bildet in Alkohol ein Pikrat, das sofort rein in gelben Nadeln vom Schmp. 145,5°—146,5° ausfällt.

0,1490 g Sbst.: 0,1472 g AgCl.

$C_6H_9N_2Cl$. Ber.: 24,6% Cl. Gef.: 24,4% Cl.

$d_4^{23,7} = 1,1207$ $d_4^{20} = 1,124$

$n_\alpha = 1,48886$, $n_{He} = 1,49234$, $n_\beta = 1,50095$ bei 23,7°.

Ber. für $C_6H_9N^{II}{}^{N}{-}N{=}^{C}ClF$ (144,5)

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
	37,80	38,07	0,88
Gef.:	37,21	37,49	0,78
EM:	−0,59	−0,63	−0,10
EΣ:	−0,41	−0,44	−11%

Jodmethylat des 1, 3, 5-Trimethyl-4-chlor-pyrazols.

1 g Trimethyl-chlor-pyrazol wurde einen Tag im Rohr auf 100° mit der doppelten Gewichtsmenge Jodmethyl erhitzt. Den Inhalt der Röhre löste man in Wasser, dampfte zur Trockne ein, nahm den Rückstand mit abs. Alkohol auf und fällte mit abs. Äther wieder aus. Nach nochmaligem Auslösen und Ausfällen blieb der Zersetzungspunkt bei 192° konstant. Ausbeute: 1 g.

Das Pikrat kristallisiert aus Wasser in gelben kurzen Nadeln. Schmp. 127,5°.

Analyse: 0,1060 g Sbst.: 3,7 ccm $n/_{10}$ $AgNO_3$.

$C_7H_{12}N_2ClJ$. Ber.: 44,3% J. Gef.: 44,3% J.

Spaltung des Jodmethylates.

Das Jodmethylat des 1, 3, 5-Trimethyl-4-chlorpyrazols wurde im Vakuum gespaltet. Das entstandene Produkt lieferte ein Pikrat vom Schmp. 146°, das mit dem des oben beschriebenen Pikrates des 1, 3, 5-Trimethyl-4-chlor-pyrazols (145,5°—146,5°) identisch war. Mischschmelz-punkt beider Präparate: 144°—145°.

3-Methyl-4chlor-pyrazol.

25 g Methylpyrazol wurden in abs. Äther gelöst und unter guter Kühlung 40 g Sulfurylchlorid tropfenweise hinzugegeben. Es fiel sofort das in Äther unlösliche salz-saure Salz des 3-Methyl-4-chlor-pyrazols aus. Zur Zer-setzung des salzsauren Salzes und des überschüssigen Sul-furylchlorids wurde vorsichtig verdünnte Natronlauge zu-gegeben, und das freie Chlorpyrazol in Äther aufgenommen. Der Äther wurde nochmal mit Natronlauge zur restlosen Entfernung des Sulfurylchlorids durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Verdampfen des Äthers erhielt man ein bei 116°—118° (12″) destillieren-des, dickflüssiges Öl, das schnell erstarrte. Das Rohprodukt schmolz bei 62°. Durch Umkristallisieren aus Wasser stieg der Schmp. auf 65°—66°. Die Ausbeute betrug 20 g = 60% d. Th.

Das 3-Methyl-4-chlor-pyrazol ist leicht löslich in Äther, Methyl- und Äthylalkohol, Benzol, Petroläther und Schwer-benzin. In Wasser ist es schwerer löslich. Von heißer, verdünnter Natronlauge wird es leicht aufgenommen, eben-so von verdünnter Salzsäure.

Das Chlor-pyrazol bildet in ätherischer Lösung ein grünlich-gelbes Pikrat vom Schmp. 151°—152°. Es kristal-lisiert in kleinen Blättchen.

0,1081 g Sbst.: 0,1330 g AgCl.

$C_4H_5N_2Cl$. Ber.: 30,4% Cl. Gef.: 30,4% Cl.

Methylierung des 3-Methyl-4chlor-pyrazols.

1 Mol Chlor-pyrazol wurde mit 1 1/10 Mol Jodmethyl und 1 Mol Natrium in abs. Methylalkohol bis zur neutralen Reaktion unter Quecksilberverschluß erhitzt. Die Reaktion war oft schon nach sehr kurzer Zeit beendet.

Nach der üblichen Aufarbeitung destillierte das Reaktionsprodukt zwischen 69°–85° (10″); dann folgte über 150° unverändertes Ausgangsmaterial. Aus 20 g Chlorpyrazol erhielt man 14 g Isomerengemisch.

Die Isomeren wurden folgendermaßen getrennt: Man löst das Destillat in absol. Äther und leitet trocknes Salzsäuregas ein. Gewöhnlich scheidet sich das Salz vom Schmp. 145° des 1,3-Dimethyl-4-chlor-pyrazols sofort aus, sonst genügt kurzes Kratzen mit einem Glasstab. Nach 5 Minuten unterbricht man den Salzsäurestrom, läßt absetzen, filtriert das Salz ab und wäscht mit absol. Äther nach. In die Mutterlauge leitet man wieder 5 Minuten lang Salzsäuregas ein, filtriert wieder ab usw. Dies wiederholt man so lange, bis nichts mehr ausgefällt wird. Die letzten Fraktionen ergeben gewöhnlich das schon ziemlich reine, aber leicht zersetzliche salzsaure Salz des 1,5-Dimethyl-4-chlor-pyrazols vom Schmp. 61°. Um auch die Zwischenfraktionen zu verwerten, zersetzt man sie durch Natronlauge und fällt wieder mit Chlorwasserstoffgas fraktioniert aus, bis man beide Fraktionen getrennt hat. Eine geringe Mittelfraktion läßt sich nicht verwerten.

1,3-Dimethyl-4-chlor-pyrazol.

Durch Zersetzen des salzsauren Salzes vom Schmp. 145° erhält man eine Base, die bei 177°—178° (68,5° [10″]) destilliert und unter Rückfluß bei 177° siedet. Sie bildet ein goldgelbes, in Äther leicht lösliches Pikrat vom Schmp. 105°.

0,1150 g Sbst.: 0,1262 g AgCl.

$C_5H_7N_2Cl$. Ber.: 27,2 % Cl. Gef.: 27,2 % Cl,

I. $d_4^{11,5} = 1,1591$. $d_4^{20} = 1,150$.

$n_\alpha = 1,49186$, $n_{He} = 1,49553$, $n_\beta = 1,50428$, bei 11,5°,

II. $d_4^{11,7^0} = 1.454,3$. $d_4^{20^0} = 1,151$.

$n_\alpha = 1,488,37$, $n_{He} = 1,49209$, $n_\beta = 1,50080$, $n_\gamma = 1,50916$. bei 16,7°.

I. $n_{He}^{20} = 1,491$. II. $n_{He}^{20} = 1,489$.

Ber. für $C_5H_7N^{II\ N}{=}N = {}^{C}F$ (130,53):

		M_α	M_D	M_β-M_α	M_γ-M_α
		33,21	33,45	0,81	1,31
Gef.:	I.	32,66	32,87	0,70	—
	II.	32,60	32,81	0,70	1,17
EM:		−0,58	−0,61	−0,11	−0,14
EΣ:		−0,45	−0,47	−14%	−11%

1, 5-Dimethyl-4-chlor-pyrazol.

Aus dem salzsauren Salz vom Schm. 61° erhält man das 1, 5-Dimethyl-4-chlor-pyrazol, das bei 184°—186° destilliert. Die Verbindung bildet ein schwach-gelbes Pikrat vom Schmp. 116,5°—117,5°, das in Äther schwer löslich ist.

0.1235 g Sbst.: 0,1360 g AgCl.

$C_5H_7N_2Cl$. Ber.: 27.2 % Cl. Gef.: 27,3 % Cl.

I. $d_4^{11,8} = 1.1749$. $d_4^{20} = 1,166$

$n_\alpha = 1.49666$, $n_{He} = 1.50044$, $n_\beta = 1,50918$ bei 11,8°

II. $d_4^{17,7} = 1,1686$, $d_4^{20} = 1,166$.

$n_\alpha = 1,49349$, $n_{He} = 1,49725$, $n_\beta = 1,50592$, $n_\gamma = 1,51335$. bei 17,7°.

I. $n_{He}^{20} = 1,496$. II. $n_{He}^{20} = 1,496$.

Ber. für $C_5H_7N^{II\ N}{=}N = {}^{C}ClF$ (130,53):

		M_α	M_D	M_β-M_α	M_γ-M_α
		33,21	33,45	0,81	1,31
Gef.:	I.	32,49	31,70	0,69	—
	II.	32,49	32,70	0,69	1,10
EM:		−0,72	−0,75	−0,12	−0,21
EΣ:		−0,55	−0,57	−15%	−16%

Darstellung eines Isomerengemisches durch Kondensation von Methylhydrazin mit Oxymethylenaceton.

15 g Natrium-formylaceton wurden mit 5 g Ätznatron in möglichst wenig Wasser gelöst und nach und nach mit 17,5 g Methylhydrazinsulfat versetzt. Die Aufarbeitung geschah genau wie bei dem 3-Methyl-pyrazol. Bei der Destillation wurde zunächst eine Fraktion vom Sdp. 140° bis 155° erhalten, die sich durch Fraktionieren in einen unter 145° und einen bei 146°—148° siedenden Teil trennen ließ. Das Reaktionsprodukt wurde mit Sulfurychlorid chloriert und zeigte den unscharfen Siedepunkt des Isomerengemisches der Chlorpyrazole 65°—75° (11″). Auch dies Pikrat zeigte den Mischschmelzpunkt. Da man annahm, daß noch unverbrauchtes Dimethylpyrazol vorhanden war, chlorierte man nochmals, aber ohne nennenswerte Besserung des Siedepunktes und Pikratschmelzpunktes.

Die Darstellung der zum Konstitutionsbeweis benutzten freien Dimethylpyrazole geschah nach den Angaben Hollmanns[1]).

Das 1,3-Dimethyl-pyrazol (Sdp. 136°) ergab beim Chlorieren eine Base vom Sdp. 175° (177°—178°), die ein salzsaures Salz vom Schmp. 140°—145° (145°) und ein Pikrat vom Schmp. 105° (105°) lieferte. Der Mischschmelzpunkt der Pikrate, die auf verschiedenen Wegen hergestellt worden waren, zeigte keine Depression.

Aus dem 1,5-Dimethyl-pyrazol (Sdp. 153°) wurde ein Chlorderivat vom Sdp. 178°—179° (184°—186°) erhalten, das ein salzsaures Salz vom Schmp. 62° (61°) und ein Pikrat vom Schmp. 117,5° (117,5)° gab. Die Mischung dieses Pikrates mit dem oben beschriebenen des 1,5-Dimethyl-4-chlor-pyrozols zeigte keine Depression.

Anlagerung von Jodmethyl an die Isomeren.

Das 1,3-Dimethyl-4-chlor- und das 1,5-Dimethyl-4-chlor-pyrazol wurden mit 2 Mol, Jodmethyl 6 Stunden im Rohr

1) Ber. 59, 603 (1926) und Inaug.-Diss. Marburg 1926.

auf 100° erhitzt. Die Reaktionsprodukte wurden wie üblich aufgearbeitet. Beide Isomere lieferten Jodmethylate vom Schmp. 218° (unter Zersetzung), deren Identität durch den Schmelzpunkt der Mischungen und die Pikrate, sowie deren Mischungen, erwiesen wurde. Das quartäre Salz lieferte in Alkohol ein Pikrat vom Schmp. 130,5°.

0,1010 g Sbst. (aus 1,3-Derivat): 3,7 ccm n/10 $AgNO_3$.
0,1150 g Sbst. (aus 1,5-Derivat): 4,22 ccm n/10 $AgNO_3$.
$C_6H_{10}N_2ClJ$. Ber.: 46,7% J. Gef.: 46,5% J. 46,6% J.

Spaltung der Jodmethylate.

Die aus den beiden Isomeren gewonnenen identischen quartären Salze wurden wieder getrennt gespaltet und die erhaltenen Produkte in ihre Pikrate verwandelt. Es fiel bei beiden sofort das hellgelbe Pikrat vom Schmp. 117,5° aus, während aus der Mutterlauge ein goldgelbes Pikrat vom Schmp. 95° bezw. 84°—90° gefunden wurde. Die Anwesenheit des 1,5-Dimethyl-4-chlor-pyrazols war somit einwandfrei durch das Pikrat 117° erwiesen, während das niedrig schmelzende Pikrat ein Gemisch beider Isomerer zu sein schien.

Es wurden daher nochmals 3 g quartäres Salz gespaltet und die Trennung und Charakterisierung der Isomeren durch die salzsauren Salze vorgenommen. Es fiel zunächst das Salz des 1,3-Dimethyl-4-chlor-pyrazols (145°) vom Schmp. 138°—143°, dann eine Mischfraktion 80°—90° und schließlich das Salz des 1,5-Dimethyl-4-chlor-pyrazols (61°) vom Schmp. 62° aus. Damit dürfte auch das Auftreten des 1,3-Derivates erwiesen sein.

Anlagerung von Jodbenzyl an das 1,3-Dimethyl-chlor-pyrazol.

1,5 g des 1,3-Derivates und 2,1 g Benzyljodid wurden einen Tag auf 100° erhitzt. Das Rohprodukt schmolz bei 153°, bei einmaligem Lösen in abs. Alkohol und Ausfällen in abs. Äther lag der Schmelzpunkt bei 154°.

0,1136 g Sbst.: 3.28 ccm n/10 $AgNO_3$
$C_{12}H_{14}N_2ClJ$. Ber.: 36,5% J. Gef.: 36,6% J.

Anlagerung von Jodbenzyl an das 1,5-Dimethyl-4-chlor-pyrazol.

1 g 1,5-Derivat und 1,7 g Benzyljodid wurden einen Tag im Rohr auf 100° erhitzt. Das Benzylat hatte nach dem Reinigen durch Auflösen in abs. Alkohol und Fällen mit abs. Äther den Schmp. 129°—130°.

0,0961 g Sbst.: 2,8 ccm n/10 $AgNO_3$. $C_{12}H_{14}N_2ClJ$.
Ber.: 36.5% J. Gef.: 36.98% J.

Spaltung der Benzylate.

Das Spaltungsprodukt des 1,3-Dimethyl-2-benzyl-4-chlor-pyrazoliumjodids lieferte ein Pikrat vom Schmp. 102° bis 105° (Sintern bei 100°—102°). Der Mischschmelzpunkt dieses Pikrates mit dem des 1,3-Dimethyl-4-chlor-pyrazols (105°) lag bei 101°—103°, mit dem des 1,5-Dimethyl-4-chlor-pyrazols (117,5°) bei 90°—95°. Der Mischschmelzpunkt beider Isomerer lag bei 90°—95°. Hiernach scheint vorwiegend das 1,3-Derivat entstanden zu sein.

Der Versuch wurde wiederholt und das Spaltungsprodukt in die salzsauren Salze übergeführt. Man fand folgende Fraktionen:

1. Schmp. 143°—145° (1,3-Dimethyl-4-chlor-pyrazol)
2. „ 145° - 146°
3. „ 78°— 90° (Sintern bei 60° (1,5-Derivat, Schmp. 61°).

Von letzterer Fraktion wurden nur geringe Mengen erhalten.

Das Spaltprodukt des 1-Benzyl-2, 5-Dimethyl-4-chlor-pyrazols lieferte ein Pikrat vom Schmp. 110°—114° (Sintern bei 102°—104°). Der Mischschmelzpunkt dieses Pikrates mit dem des 1,3-Dimethyl-4-chlorpyrazols (105°) lag bei 89° bis 95°, mit dem des 1,5-Derivates (117,5°) bei 94°—111°. Hier war also vorwiegend das 1,5-Derivat entstanden.

Auch diesen Versuch wiederholte man und stellte die salzsauren Salze her. Es entstand ein sehr leicht zersetzliches Salz, von dem kein Schmp. genommen werden konnte. Auch das Salz des 1,5-Dimethyl-4-chlor-pyrazols ist sehr leicht zersetzlich, sodaß aller Wahrscheinlichkeit nach das salzsaure Salz des 1,3-Derivates vorlag.

1-Benzyl-3-methyl- und 1-Benzyl-5-methyl-4-chlor-pyrazol.

Darstellung des Isomerengemisches aus dem 3-Methyl-4-chlor-pyrazol.

13 g 3-Methyl-4-chlor-pyrazol wurden mit 2,4 g Natrium und 20 g Benzylchlorid bis zur neutralen Reaktion (2 Stdn.) in abs. Methylalkohol gekocht. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Alkohol abdestilliert und dann das überschüssige Benzylchlorid durch Wasserdampf abgeblasen. Der Rückstand wurde ausgeäthert, getrocknet und im Vakuum destilliert. Es wurden folgende Fraktionen erhalten: 60^0–139^0 (12″) 140^0–158^0 (12″) 159^0–160^0 (12″). Da es sich zeigte, daß die Fraktionen 60^0–158^0 noch Ausgangsmaterial enthielten, wurden sämtliche Fraktionen mit Essigsäureanhydrid behandelt. Das Reaktionsgemisch wurde in Äther aufgenommen und mit Salzsäure (1 : 3) ausgeschüttelt. Die sekundäre Base, sowie der entstandene Benzyl-methyl-äther blieben in der ätherischen Lösung zurück, während die beiden Isomeren in die Salzsäure gingen. Die Lösung wurde auf ein kleines Volumen eingedampft, alkalisch gemacht und das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Bei der Destillation erhielt erhielt man ein Produkt vom Sdp. 159^0–164^0.

Es wurde versucht, beide Isomere über die salzsauren Salze zu trennen. Man erhielt folgende Fraktionen:

a) Schmp. 115^0–120^0. b) Schmp. 97^0–105^0.

Fraktion a) lieferte nach der Zersetzung eine Base vom Sdp. 171°—175° (10″). Durch Rückverwandlung in die salzsauren Salze erhielt man Präparate von den Schmelzpunkten:

1. 120°—122°. 2. 120°—123°. 3. 98°—110°.

Nach abermaliger Zersetzung siedete das Pyrazol bei 150°.

Fraktion b) ergab eine Base, die bei 179° siedete. Der Schmp. des salzsauren Salzes wurde bei 98°—100° und bei einer weiteren Ausfällung bei 98°—110° gefunden. Die wieder freigemachte Base siedete unter Rückfluß bei 149° bis 150° und destillierte bei 147°.

Das niedrig schmelzende salzsaure Salz zeichnete sich durch seine Zersetzlichkeit aus,

Da die salzsauren Salze für die Trennung der Isomeren nicht brauchbar waren, versuchte man die Pikrate zu verwenden.

Das Pyrazol vom Sdp. 150° lieferte ein Pikrat vom Schmp. 98°—100° (Sintern bei 97°), das andere ein Pikrat vom Schmp. 87,5°—96° (Sintern bei 87°). Eine Trennung beider Isomerer durch Umkristallisieren aus Alkohol oder fraktioniertes Fällen aus Äther konnte wegen der gleichen Löslichkeit beider in diesen Medien nicht erreicht werden.

1-Benzyl-3-methyl-4-chlor-pyrazol.

Um die Benzyl-methyl-chlor-pyrazole rein zu gewinnen, stellte man das 1-Benzyl-3-methyl- und das 1-Benzyl-5-methyl-pyrazol nach dem Verfahren von Hollmann[1]) dar und chlorierte diese Präparate.

2,5 g 1-Benzyl-5-methyl-pyrazol Sdp. 257° wurden mit 2 g Sulfurylchlorid in abs. Äther chloriert. Das salzsaure Salz des 1,3-Derivates schmolz bei 110°—112°. Man erhielt aus ihm das 1-Benzyl-3-methyl-4-chlor-pyrazol als ein schwach gelb gefärbtes, dünnflüssiges Öl vom Sdp. 281°. Es bildet in ätherischer Lösung ein hellgelbes Pikrat vom Schmp. 95°—96°, das in kleinen Nädelchen kristallisiert.

1) Inaug.-Diss. Marburg (1926).

0,1048 g Sbst.: 0,0718 g AgCl.

$C_{11}H_{11}N_2Cl$. Ber.: 17,2 % Cl. Gef.: 16,9 % Cl.

$d_4^{14,2} = 1{,}1621.$ $d_4^{20} = 1{,}156$

$n_\alpha = 1{,}55323,$ n_{He} 1,55818' $n_\beta = 1{,}57043$ bei

$n_D^{20} = 1{,}55555.$

Ber. für $C_{11}H_{11}N^{II\,N}{-}N{=}^{Cl}F_4$ (206,57):

	M_α	M_D	M_β-M_α	M_γ-M_α
	57,11	57,55	1,46	2,37
Gef.:	56,90	57,31	1,45	—
EM:	−0,21	−0,24	−0,01	—
EΣ:	−0,10	−0,12	−1 %	—

1-Benzyl-5-methyl-4-chlor-pyrazol.

8 g 1-Benzyl-5-methyl-pyrazol wurden mit 7 g Sulfurylchlorid in absol. Äther chloriert. Das entstandene salzsaure Salz schmolz bei 115°—117°. Durch Zersetzen mit Natronlauge erhielt man das Chlor-Derivat als schwach gelbgefärbtes Öl vom Sdp. 288°. Es bildet ein goldgelbes, kristallines Pikrat vom Schmp. 102°.

Beide Pikrate sind leicht in Äther und Alkohol löslich; ihr Mischschmelzpunkt wurde zu 85°—90° gefunden.

0,1120 g Sbst.: 0,0790 g AgCl.

$C_{11}H_{11}N_2Cl$. Ber.: 17,2 % Cl. Gef.: 17,5 % Cl.

$d_4^{14,2} = 1{,}1847.$ $d_4^{20} = 1{,}178.$

$n_\alpha = 1{,}55752,$ $n_{He} = 1{,}56254,$ $n_\beta = 1{,}57476,$ $n_\gamma = 1{,}58531$ bei 14,2°.

$n_D^{20} = 1{,}5599.$

Ber.: für $C_{11}H_{11}N^{II\,N}{-}N{=}^{C}Cl\,F_4$ (206,57):

	M_α	M_D	M_β-M_α	M_γ-M_α
	57,11	57,55	1,46	2,37
Gef.:	56,16	56,60	1,44	2,31
EM:	−0,95	−0,95	−0,02	−0,06
EΣ:	−0,46	−0,46	−1 %	−3 %

Isomere 4-Brom-pyrazole.

1,3-Dimethyl und 1,5-Dimethyl-4-brom-pyrazole.

1 Mol 3-Methyl-4-brom-pyrazol [1]) und 1 Atomg. Natrium in absol. Methylalkokol wurden mit $1^1/_2$ Mol Jodmethyl unter Quecksilberverschluß bis zur neutralen Reaktion gekocht. Bei der Destillation erhielt man folgende Fraktionen:

1) 27° (15″), 2) 84°–90° (11″), 3) 90°–110° (11″),
4) 115° (11″).

Fraktion 1) wurde vernachlässigt. Fraktion 4) wurde als nicht verbrauchtes Ausgangsmaterial erkannt. Fraktion 3) wurde zur Erntfernung des Ausgangsmaterials in Äther gelöst und mit Natronlauge geschüttelt. Aus 11,5 g Methyl-brom-pyrazol wurden 9 g Isomerengemisch erhalten.

Die Isomeren lassen sich über die Pikrate trennen. Das 1,5-Dimethyl-4-brom-pyrazol liefert ein in Äther schwer lösliches Pikrat vom Schmp. 122°–123°, während das isomere Salz sehr leicht löslich ist. Aus ätherischer Lösung fällt daher zuerst das Pikrat des 1,5-Derivates aus, das man durch öfteres Ausziehen mit Äther vollkommen rein erhält. Die Mutterlauge wird eingedunstet, der Rückstand wiederholt in Äthylalkohol gelöst und mit Wasser ausgespritzt bis der Schmelzpunkt des Pikrates vom 1, 3-Dimethyl-4-brom-pyrazol auf 116°–117° gestiegen ist.

Aus Fraktion 3) wurde vorwiegend das Pikrat des 1,5-Derivates, aus Fraktion 2) das 1,3-Isomere erhalten.

Zersetzt man die Pikrate durch Schütteln mit Ammoniak, so erhält man aus dem Pikrat Schmp. 122°–123° das 1, 5-Dimethyl-4-brom-pyrazol vom Sdp. 85° (10″) und Schmp. 41°. Herr Hollmann [2]), der beide Isomere schon auf anderem Wege bereitet hatte, gibt dieselben Siedepunkte und Pikratschmelzpunkte an, nur fand er für das 1,5-Derivat einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt, nämlich 38,5°–39,5°.

Das 1,3-Dimethyl-4-brom-pyrazol (Pikrat Schmp. 116° bis 117°) siedet bei 76°–77° (10″).

1) v. Auwers und Kohlhaas, A. 437, 48 Anm. (1922).
2) Ber. 59, 606 (1924.)

$d_4^{14,7} = 1,4976$, $d_4^{20} = 1,400$.

$n_\alpha = 1,51652$, $n_D = 1,52137$, $n_\beta = 1,53078$, $n_\gamma = 1,54056$ bei 14,7°.

$n_{He}^{20} = 1,5180$.

Ber. für $C_5H_7N^{II\,N}\text{-}N{=}C_{Br\,F}$ (174.99):

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
	35,96	36.22	0,90	1,46
Gef.:	35,32	35,60	0,82	1,37
EM:	−0,64	−0,62	−0,08	−0,09
EΣ:	−0.37	−0,35	−9%	−6%

Die optischen Konstanten des 1,5-Dimethyl-4-brom-pyrazols konnten wegen Materialmangels nicht bestimmt werden.

Isomere 4-Nitro-pyrazole.

3-Methyl-4-nitro-pyrazol.

Das 3-Methyl-pyrazol wurde nach dem Verfahren von Knorr[1]) nitriert und der Schmelzpunkt übereinstimmend bei 134° gefunden. Aus 15 g Methylpyrazol erhielt man 12 g Nitro-pyrazol.

1,3-Dimethyl- und 1,5-Dimethyl-4-nitro-pyrazol.

1 Mol Nitro-pyrazol, 1 Atom Natrium und 1½ Mol Jod-methyl wurden in absol. Methylalkohol bis zur neutralen Reaktion erhitzt. Nach dem Verdampfen des Alkohols fielen beim Verdünnen mit Wasser die Methylierungspro-dukte als feste Körper aus. Man nahm sie in Äther auf, trocknete die Lösung, destillierte den Äther ab und rekti-fizierte im Vakuum. Das Isomerengemisch ging bei 136°(10″) über, geringe Mengen bei 137° und 138°.

Die Isomeren sind in allen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich, unterscheiden sich aber durch ihre Löslichkeit in Methylalkohol. Das 1,5-Derivat ist nämlich in Methylalkohol schwerer löslich als dss Isomere und läßt sich durch häufiges Umkristallisieren rein erhalten. Es schmilzt dann bei 113,5°—114°.

1) A. 279, 228 (1894).

Aus der Mutterlauge ließ sich das 1,3-Dimethyl-4-nitro-pyrazol nicht rein gewinnen, dagegen erhielt man es durch Nitrieren des 1,3-Dimethyl-pyrazols, wobei man wie bei der Nitrierung des 3-Methyl-pyrazols verfuhr. Das 1,3-Dimethyl-4-nitro-pyrazol schmilzt bei 73°—74°.

Um die Konstitution des 1,5-Derivates sicher zu stellen, wurde auch das 1,5-Dimethyl-pyrazol nitriert und die Identität mit dem bei 113,5°—114° schmelzenden Präparat durch den Schmelzpunkt der Mischungen erwiesen.

Analyse des 1,3-Dimethyl-4-nitro-pyrazols:

0,0908 g Sbst.: 24 ccm N, 16°, 745,5 mm.

$C_5H_7N_3O_2$. Ber.: 29,8% N; Gef.: 30,1% N.

Analyse des 1,5-Dimethyl-4-nitro-pyrazols:

0,0721 g Sbst.: 19 ccm N, 16°, 745 mm.

$C_5H_7N_3O_2$. Ber.: 29,8% N; Gef.: 30,0% N.

Anlagerung von Jodmethyl an das Isomerengemisch.

Ein Gemisch beider Isomerer wurde einen Tag im Rohr auf 100° erhitzt. Man erhielt ein einheitliches quartäres Salz, das schwach gelb gefärbt war, und bei 168,5° schmolz, bei schnellem Erhitzen bei 171,5°.

0,1050 g Sbst.: 3,70 ccm n/10 $AgNO_3$.

$C_6H_{10}N_3O_2J$. Ber.: 44,9% J. Gef.: 44,7% J.

Spaltung des Jodmethylates.

Die Spaltung lieferte ein bei 141°(12″) destillierendes Produkt, das bei 58°—90° schmolz. Es scheinen auch hier beide Isomere zurückerhalten zu sein, da der gefundene Schmelzpunkt dem Mischschmelzpunkt beider Isomerer entspricht.

4-Chlor-acyl-pyrazole.

Acetyl-methyl-chlor-pyrazol.

a) 3-Methyl-4-chlor-pyrazol und Acetylchlorid wurden einen Tag im Rohr auf 100° erhitzt. Das Reaktionsgemisch

war zum Teil in Äther löslich; der unlösliche Rückstand erwies sich als das salzsaure Salz des Ausgangsmaterials vom Schm. 171°—173°.

Die ätherische Lösung wurde eingedunstet; es blieben ein fester Körper und ein Öl zurück. Das Öl destillierte im Vakuum bei 77°—78° (9″) und schmolz nach dem Erstarren bei 34°. Eine weitere Fraktion bei 100°—144° (9″) erwies sich als ein Gemisch von Ausgangsmaterial und salzsaurem Salz. Nach dem Rektifizieren siedete die ursprüngliche Fraktion (77°—78°) konstant bei 77,5° und bildete in der Kälte ein salzsaures Salz vom Schm. 26°—30°, in der Wärme wurde der Körper durch Salzsäure verseift.

b) 4 g Chlor-methyl-pyrazol wurden mit 2 Mol Acetylchlorid bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung gekocht. Man destillierte das überschüssige Acetylchlorid dann ab und rektifizierte den Rückstand. Das Acetyl-pyrazol ging bei 77°—79° (9″) über, bei erneuter Destillation lag der Sdp. konstant bei 77,5° (9″) (F. g. i. D.).

c) 2 g Chlor-pyrazol wurden zu der äquivalenten Menge Natrium in abs. Äther gegeben. Zu dem entstandenen Natriumsalz des 3-Methyl-4-chlor-pyrazols gab man die molekulare Menge Acetylchlorid hinzu, filtrierte das ausgeschiedene Kochsalz ab, verdampfte den Äther und destillierte im Vakuum. Das Acetylpyrazol ging über bei 80°—81° (11″), bei der zweiten Destillation bei 78° (9″).

d) Das Silbersalz des Chlor-methyl-pyrazols wurde in abs. Äther aufgeschlämmt und mit der äquivalenten Menge Acetylchlorid unter guter Kühlung versetzt. Nach 1-stündigem Stehen wurde vom abgeschiedenen Chlorsilber filtriert, der Äther getrocknet, abgedampft und im Vakuum destilliert. Sdp. 76°—78° (10″).

e) Man löste 3 g des Pyrazols in 10 g Pyridin und ließ unter Eiskühlung 2,1 g Acetylchlorid zutropfen. Nach 2stündigem Stehen versetzte man mit eiskalter 5%iger Schwefelsäure, nahm das ausgeschiedene Öl in Äther auf, trocknete, verdampfte und destillierte.

Das Rohprodukt destillierte bei 84°–89° (12″). Etwas Ausgangsmaterial blieb zurück. Weitere Destillationen zeigten einen konstanten Sdp. 79° (10″). Das erstarrte Pyrazol schmolz bei 32°. Ein Mischschmelzpunkt mit dem Präparat vom Schmp. 34° zeigte keine Depression. Da dieser Siedepunkt etwas von den anderen Präparaten abwich, wurde genauer untersucht.

Dieses Präparat lieferte in der Kälte ein salzsaures Salz vom Schmp. 34,5°—35,5°. Zum Teil wurde es auch beim Einleiten von Salzsäuregas verseift.

0,1156 g Sbst.: 0,1044 g AgCl.

$C_6H_7N_2OCl$. Ber.: 22,4% Cl. Gef.: 22,3% Cl.

1. Optische Untersuchung des Acetylderivates vom Sdp. 77,5° (9″).
2. Optische Untersuchung des Acetylderivates vom Sdp. 79° (10).

1. $d_4^{16,2} = 1{,}2216$, $d_4^{20} = 1{,}218$.

$n_\alpha = 1{,}49966$, $n_{He} = 1{,}50400$, $n_\beta = 1{,}51487$, $n_\gamma = 1{,}52544$ bei 16,2°.

2. $d_4^{17,2} = 1{,}2327$, $d_4^{20} = 1{,}229$.

$n_\alpha = 1{,}50446$, $n_{He} = 1{,}50908$, $n_\beta = 1{,}52039$, $n_\gamma = 1{,}53109$ bei 17,2°.

1. $n_{He}^{20} = 1{,}523$, 2. $n_{He}^{20} = 1{,}5078$.

Ber. für $C_6H_7O''^{N}\text{-}N{=}^{CC}\text{-}N^{\text{-}CO}F$ (158,53):

		M_α	M_D	M_β-M_α	M_γ-M_α
		37,94	38,22	0,90	1,50
Gef.:	1.	38,15	38,43	0,97	1,65
	2.	38,11	38,40	1,01	1,68
EM:	1.	+0,21	+0,21	+0,07	+0,15
	2.	+0,17	+0,18	+0,11	+0,18
EΣ:	1.	+0,13	+0,13	+ 8%	+10%
	2.	+0,11	+0,11	+12%	+12%

Benzoylchlorpyrazol.

a) 3 g Chlormethylderivat wurden mit 3,6 g Benzoylchlorid bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung auf 200°—250° im Ölbad erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen, getrocknet und destilliert. Es ergaben sich zwei Fraktionen:

1. 248°—252° und 2. 260°—280°.

Fraktion 1 wurde als Benzoesäure identifiziert, Fraktion 2 war das N-Benzoyl-3-methyl-4-chlor-pyrazol, das man aus Petroläther und verdünntem Methylalkohol umkristallisierte. Schmp. 48°—49°. Der Körper ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Wasser schwerer. Eine nochmalige Destillation des Körpers vom Schmp. 48°—49° lieferte wieder Benzoesäure, sodaß ein leicht zersetzliches Benzoyl-derivat vorliegt. Wurde der Körper 15 Min. in nicht besonders getrocknetem Benzol gekocht, so trat ebenfalls Verseifung ein.

b) Auch im Pyridin wurde neben Benzoesäure das Benzoyl-pyrazol vom Schmp. 48°—49° erhalten.

c) Bei der Umsetzung des Silbersalzes mit Benzoylchlorid in absolutem Äther erhielt man bei sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit keine Benzoesäure, sondern nur das N-Benzoyl-3-methyl-4-chlor-pyrazol vom Schmp. 48°—49°.

0,0694 g Sbst.: 0,0450 g AgCl.
$C_{11}H_9N_2OCl$. Ber.: 16,1% Cl. Gef.: 16,0% Cl.

o-Nitro-benzoyl-derivat.

a) Ein Gemisch von 3 g Methyl-chlor-pyrazol und 4 g o-Nitro-benzoyl-chlorid wurde auf 150°—200° erhitzt, bis kein Chlorwasserstoffgas mehr entwich. Das braungefärbte Reaktionsprodukt schmolz bei 168°—178°. Nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol lag der Schmp. bei 180°—187°. Um den Körper vollkommen farblos zu bekommen, wurde er mit Tierkohle nochmals umkristallisiert. Schmp. 186°—188°.

Die Mutterlauge wurde eingedampft, der Rückstand umkristallisiert. Schmp. 184°—186°. Der Schmelzpunkt der Mischungen zeigte keine Depression.

b) Die Umsetzung des Silbersalzes mit o-Nitro-benzoylchlorid geschah in absolutem Äther. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Niederschlag abfiltriert und der Äther verdampft. Der Rückstand schmolz bei 110°—130°,

einmal aus Alkohol umkristallisiert bei 185°—187°; eine Mischung mit dem ersten Präparat zeigte keine Depression. In der Mutterlauge wurde ein geringer Rückstand vom Schmp. 115°—125° erhalten, der nicht weiter untersucht wurde. Der Niederschlag wurde noch mit Alkohol ausgezogen und so das o-Nitro-benzoyl-derivat vom Schmp. 185°—187° in einer Ausbeute bis zu 90 % erhalten.

c) Bei der Darstellung in Pyridin fiel das Nitro-benzoyl-pyrazol beim Verdünnen mit Schwefelsäure aus. Als Rohprodukt schmolz es bei 155°—175°, einmal aus Äthylalkohol umkristallisiert bei 187°—188°. Mischschmelzpunkte mit obigen Präparaten zeigten keine Depressionen.

Der Körper ist leicht löslich in Äther, Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform, unlöslich in Wasser und Benzin. Aus Alkohol umkristallisiert schmilzt die reine Verbindung bei 188°—189°.

0,1040 g Sbst.: 0,0576 g AgCl.

$C_{11}H_8N_3O_3Cl$. Ber.: 13,4 % Cl. Gef.: 13,7 % Cl.

Allyl-pyrazole.

Allylierung des 3-Methyl-pyrazol-5-carbonsäure-äthylesters.

35 g 3-Methyl-pyrazol-5-carbonsäureester wurden mit 35 g Allyl-bromid (1 Mol) und 6,2 g Natrium (1 Atomg.) in absol. Äthylalkohol bis zur neutralen Reaktion erhitzt. Die Umsetzung war nach ½ Stunde beendet. Die Aufarbeitung geschah in der üblichen Art; die Ausbeute an Isomerengemisch betrug 34°. Bei der Vakuumdestillation erkannte man deutlich zwei Hauptfraktionen:

1. 122°—130° (12″); 2. 130°—160°; 3. 162°—170° (11″).

1-Allyl-3-methyl-pyrazol-5-carbonsäure-äthylester.

Fraktion 1 lieferte nach mehrfachem Fraktionieren den 1-Allyl-3-methyl-pyrazol-5-carbonsäure-äthylester vom Sdp.

122° (11″). Von diesem dünnflüssigen, farblosen Öl erhielt man 12 g.

0,1784 g Sbst.: 23,1 ccm N, 17°, 745 mm.
$C_{10}H_{14}N_2O_2$. Ber.: 14.4 % N. Gef.: 14,7 % N.

I. $d_4^{16^0} = 1{,}0495$, $d_4^{20^0} = 1{,}046$.

$n_\alpha = 1{,}48654$, $n_{He} = 1{,}49080$, $n_\beta = 1{,}50117$, $n_\gamma = 1{,}51078$ bei 16°.

II. $d_4^{14,8} = 1{,}0500$, $d_4^{20} = 1{,}045$.

$n_\alpha = 1{,}48664$, $n_{He} = 1{,}49079$, $n_\beta = 1{,}50107$ bei 14,8°,

I. $n_{He}^{20} = 1{,}4884$. II. $n_{He}^{20} = 1{,}4880$.

Ber. für $C_{10}H_{14}O{<}O''N^{II}\,N{-}N{=}CF_2$ (194,13):

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$	
	52,50	52,86	1,19	1,93	
Gef.: I.	43.16	53,55	1,35	2,25	
II.	53,15	53,52	1,32	—	
EM.:	+ 0,66	+ 0,69	+ 0,15	+ 0,32	Mittel-
EΣ:	+ 0,34	+ 0,35	+ 12 %	+ 17 %	werte.

1-Allyl-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäure-äthylester.

Fraktion 3 ergab den 1-Allyl-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäure-äthylester vom Sdp. 164° (12″), ein zähflüssiges Öl, das im durchfallenden Licht farblos, bei der Aufsicht schwach grün gefärbt ist. Von diesem Isomeren wurden 21 g erhalten. Die Zwischenfraktion beider Isomerer war nur sehr gering.

Von Claisen'scher Kalilauge werden beide Ester schon in der Kälte verseift.

0,1156 g Sbst.: 14,6 ccm N, 16°, 745,5 mm. $C_{10}H_{14}N_2O_2$
Ber.: 14,4 % N. Gef.: 14,4 % N.

I. $d_4^{15,9} = 1{,}0804$, $d_4^{20} = 1{,}076$.

$n_\alpha = 1{,}49947$, $n_{He} = 1{,}50361$, $n_\beta = 1{,}51376$, $n_\gamma = 1{,}52304$ bei 15,9°.

II. $d_4^{15,1} = 1{,}0826$ $d_4^{20} = 1{,}078$.

$n_\alpha = 1{,}49938$, $n_{He} = 1{,}50351$, $n_\beta = 1{,}51348$ bei 15,1°.

I. $n_{He}^{20} = 1{,}5018$. II. $n_{He}^{20} = 1{,}5013$.

Ber. für $C_{10}H_{14}O^{<}O''N^{II\,N\text{-}N=C}F_2$ (194,13):

		M_α	M_D	M_β-M_α	M_γ-M_α	
		52,50	52,86	1,19	1,93	
Gef.:	I.	52,81	53,18	1,27	2,13	
	II.	5,269	53,05	1,25	—	
E M:		+ 0,25	+ 0,26	+ 0,07	+ 0,20	Mittel-
E Σ:		+ 0,13	+ 0,13	+ 6 %	+ 10 %	werte.

1-Allyl-3-methyl-5-carbonsäure.

11 g 1-Allyl-3-methyl-5-carbonsäureester wurden mit $^5/_4$ Mol Kaliumhydroxyd in Alkohol verseift. Der Alkohol wurde abgedunstet, das feste Natriumsalz in wenig Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure die freie Säure gefällt. Aus 11 g Ester wurden 8 g Säure erhalten.

Die Säure läßt sich aus Wasser und verdünntem Methylalkohol umkristallisieren. Sie kristallisiert in kleinen Nadeln und schmilzt bei 123°—124°. In Wasser und Benzol ist sie schwer, in Methylalkohol, Äthylalkohol und Eisessig leicht löslich.

0.0848 g Subst.: 12,6 ccm N, 17°, 745.5 mm.
$C_8H_{10}N_2O_2$. Ber.: 17,0 % N. Gef.: 16,8 % N.
0,1231 g Sbst.: 0.2600 g CO_2; 0,5658 g H_2O.
Ber.: 57,8 % C; 6 % H. Gef.: 57,6 % C; 5,9 % H.

1-Allyl-5-methyl-3-carbonsäure.

Die Verseifung des 1-Allyl-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäure-esters geschah in derselben Weise wie die des isomeren Esters. Die Ausbeute am Rohprodukt betrug 89 % d. Th.

Man erhielt zunächst eine Säure, deren Rohprodukt zwischen 70° und 80° schmolz. Durch häufiges Umkristallisieren aus Benzol brachte man sie auf einen Schmp. 117° bis 121°, der aber nicht schärfer erhalten werden konnte.

Als man den Versuch wiederholte, erhielt man eine Säure, deren Rohprodukt bei 70°—76° schmolz und sich durch einmaliges Umkristallisieren auf den konstanten Schmp. 81,5°—82,5° bringen ließ. Durch Erhitzen mit entwässertem Kupfersulfat konnte festgestellt werden, daß die Säure Kristallwasser enthielt. Die Analysen ergaben 1 Mol Wasser.

Man versuchte auf verschiedenen Wegen die Säure zu entwässern. Als man sie in absol. Toluol kochte, erhielt man eine Säure vom Schmp. 68°—72°. Dies scheint ein Mischschmelzpunkt kristallwasserhaltiger Säure mit wasserfreier Säure zu sein. Als man in Benzol unter Zusatz von geschmolzenem Chlorcalcium kochte, erhielt man ebenfalls eine Säure vom Schmp. 76°—78°. Schließlich versuchte man noch, den Körper durch Erhitzen im Vakuum auf 75°—85° zu entwässern, auch dieser Versuch mißlang. Der größte Teil der Säure schien bereits Kohlendioxyd verloren zu haben, er blieb nach dem Verkalten als dickflüssiges Öl zurück. Nur wenig erstarrte wieder, zeigte aber ebenfalls den tiefen Schmelzpunkt zwischen 70°—80°. Die Säure gibt also nur sehr schwer ihr Kristallwasser ab.

0,0644 g Sbst.: 9,6 ccm N, 16°, 745 mm.
$C_8N_{10}N_2O_2$. Ber.: 16,9% N. Gef.: 17% N.
0,0744 g Subst. (Schmp. 82°): 10,5 ccm N, 16°, 745 mm.
0,1352 g Subst.: 19,1 ccm, 21°, 745 mm.
$C_8H_{12}N_2O_3$. Ber.: 15,3% N. Gef.: 15,8% N, 15,7% N.
0,1251 g Subst. (Schmp. 82°): 0,2420 g CO_2 0,0730 g H_2O.
Ber.: 52,2% C; 6,5% H. Gef.: 52,8% C; 6,5% H.

1-Allyl-3-methyl-pyrazol.

Durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus der 1-Allyl-3-methyl-pyrazol-5-carbonsäure wurde das 1-Allyl-3-methyl-pyrazol vom Sdp. 171° erhalten. Es ist ein dünnflüssiges, farbloses Öl.

Aus konzentrierter ätherischer Pikrinsäurelösung scheidet sich ein Pikrat vom Schmp. 78°—79° ab. Aus wenig Methylalkohol oder verdünntem Methylalkohol erhällt man gelbe Blättchen, die in Nadeln zerfallen; der Schmelzpunkt ist der gleiche. In Alkohol und Äther ist das Salz sehr leicht löslich. Mischschmelzpunkt mit dem Präparat von Daniel[1]): 76°—82°.

0,1004 g Subst.: 20,2 ccm N, 17°, 745 mm.
$C_7H_{10}N_2$. Ber.: 22,9% N. Gef.: 22,9% N.

1) J. pr. [2] 110, 251 (1925).

1-Allyl-5-methyl-pyrazol.

Die Abspaltung von Kohlendioxyd aus der isomeren Säure ergab das 1-Allyl-5-methyl-pyrazol vom Sdp. 181°—182°. Das Pyrazol ist ebenfalls ein farbloses, dünnflüssiges Öl.

In ätherischer Lösung liefert diese Base ein sofort ausfallendes Pikrat vom Schmp. 114°—115°, das aus viel Methylalkohol umkristallisiert werden kann. Es ist heller gefärbt als das Isomere und in Äther und Methylalkohol schwerer löslich. Es kristallisiert in kleinen Nadeln.

0,1050 g Sbst.: 21,2 ccm N, 16°, 745 mm.
$C_7H_{10}N_2$. Ber.: 22,9% N. Gef.: 23,0% N.

0,1341 g Sbst.: 0,3371 g CO_2; 0,0983 g H_2O.
Ber.: 68,8% C; 8,2% H. Gef.: 68,6% C, 8,2% H.

Allylierung des 3-Methyl-pyrazols.

1 Mol Methyl-pyrazol, $^5/_4$ Mol Allylbromid und 1,1 Atg. Natrium wurden bis zur neutralen Reaktion in absol. Äthylalkohol gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde ein Destillat von 170°—184° aufgefangen. Die Ausbeute an Isomerengemisch betrug 60%, allerdings enthielt es noch etwas Ausgangsmaterial.

Das Destillat wurde zur Trennung der Isomeren in die Pikrate verwandelt. 27 g Pikrinsäure wurden in 1 Liter absol. Äther gelöst und dazu 15 g Allyl-pyrazolgemisch in 50 ccm Äther gegeben. Es fiel sofort das Pikrat des 1-Allyl-5-methyl-pyrazols aus, das sich durch mehrfaches Umkristalisieren aus viel Methylalkohol auf den Schmp. 114°—115° bringen ließ. Dampfte man die Mutterlauge zur Hälfte ein, so erhielt man das Pikrat des 1,3-Derivates, das nach mehrfachem Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol konstant bei 78°—79° schmolz. Man erhielt auf 2 Teile 1,5-Derivat, 3 Teile 1,3-Derivat. Dampfte man die Mutterlauge weiter ein, so schied sich das Pikrat des unveränderten 3-Methyl-pyrazols aus.

Die optischen Konstanten wurden sowohl von den durch Abbau der Carbonsäuren erhaltenen Präparaten, als auch

von den durch Zersetzen der reinen Pikrate gewonnenen Allyl-pyrazolen bestimmt. Warum die auf verschiedenem Wege hergestellten Präparate keine übereinstimmenden optischen Konstanten geben, ist nicht zu erklären. Den Präparaten, die aus den Pikraten hergestellt wurden, ist ein größerer Reinheitsgrad zuzusprechen, ihre Konstanten werden daher getrennt aufgeführt.

Optische Konstanten des 1-Allyl-3-methyl-pyrazols (aus den Carbonsäuren).

I. $d_4^{17,8} = 0{,}5991$, $d_4^{20} = 0{,}955$, $d_4^{16,9} = 0{,}9548$.

$n_\alpha = 1{,}48233$, $n_{He} = 1{,}48639$, $n_\beta = 1{,}49533$, $n_\gamma = 1{,}50518$ bei 17.8°

$n_\alpha = 1{,}48136$, $n_{He} = 1{,}48513$, $n_\beta = 1{,}49438$, $n_\gamma = 1{,}50401$ bei 16,9°.

II. $d_4^{17,1} = 0{,}9598$ $d_4^{20} = 0{,}957$

$n_\alpha = 1{,}48493$, $n_D = 1{,}48880$, $n_\beta = 1{,}49812$, bei 17.1°

I. $n_{He}^{20} = 1{,}4845$. II. $n_{He}^{20} = 1{,}4875$.

Ber. für $C_7H_{10}N^{II\,N}\text{-}N^{=C}F$ (122,10):

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
	37,06	37,35	0,95	1,54
Gef.: I	36,37	36,62	0,84	1,32
II	36,46	36,70	0,87	—
E M: I.	−0,69	−0,74	−0,11	−0,22
II.	−0,60	−0,65	−0,08	—
EΣ: I.	−0,52	−0,62	−12%	−14%
II.	−0,49	−0,53	−8%	—

Optische Konstanten des 1-Allyl-3-methyl-pyrazols (aus dem Pikrat).

$d_4^{14,3} = 0{,}9463$, $d_4^{20} = 0{,}941$.

$n_\alpha = 1{,}47260$, $n_{He} = 1{,}47628$, $n_\beta = 1{,}58511$ bei 14.3°.

$n_{He}^{20} = 1{,}4736$.

Ber. für $C^7H_{10}N^{IIN}\text{-}N^{=C}F$ (122,10):

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
	37,06	37,35	0,95	1,54
Gef.:	36,17	36,41	0,82	—
EM.:	−0,89	−0,94	−0,13	—
EΣ:	−0,73	−0,77	−14%	—

Konstanten des 1-Allyl-5-methyl-pyrazols (aus den Carbonsäuren).

I. $d_4^{17,8} = 0{,}9784.$ $\quad d_4^{20} = 0{,}978.$
$d_4^{16,8} = 0{,}9821.$

$n_\alpha = 1{,}51046$, $n_{He} = 1{,}51559$, $n_\beta = 1{,}52814$, $n_\gamma = 1{,}53961$ bei 17,8°.

$n_\alpha = 1{,}51156$, $n_{He} = 1{,}51647$, $n_\beta = 1{,}52945$, $n_\gamma = 1{,}54603$ bei 16,8°.

II. $d_4^{17,2} = 0{,}9665$, $\quad d_4^{20} = 0{,}964.$

$n_\alpha = 1{,}48751$, $n_{He} = 1{,}49137$, $n_\beta = 1{,}50070$ bei 17,2°.

I. $n_{He}^{20} = 1{,}5148.$ $\quad$ II. $n_{He}^{20} = 1{,}4900.$

Ber.: für $C_7H_{10}N^{II\ N}\text{-}N = C$ F (122,10):

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\beta - M_\alpha$
		37,06	37,35	0,95	1,54
Gef.:	I.	37,33	37,64	1,08	1,82
	II.	36,38	36,61	0,83	—
E M:	I.	+ 0,26	+ 0,28	+ 0,14	+ 0,28
	II.	— 0,68	— 0,74	— 0,12	— —
E Σ:	I.	+ 0,22	+ 0,23	+ 15 %	+ 19 %
	II.	— 0,56	— 0,61	— 13 %	—

Konstanten des 1-Allyl-5-methyl-pyrazols (aus dem Pikrat).

$d_4^{14,4} = 0{,}9698$, $\quad d_4^{20} = 0{,}964.$

$n_\alpha = 1{,}47574$, $n_{He} = 1{,}47942$, $n_\beta = 1{,}48858$ bei 14,4°.

$d_{He}^{20} = 1{,}4769.$

Ber. für $C_7H_{10}N^{II\ N}\text{-}N = C$ F (122,10):

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
	37,06	37,35	0,95	1,04
Gef.:	35,50	35,72	0,81	—
E M:	— 1,56	— 1,63	— 0,14	—
E Σ:	— 0,13	— 0,13	— 15 %	—

Jodmethylat des 1-Allyl-3-methyl-pyrazols.

Äquivalente Mengen 1-Allyl-3-methyl-pyrazol und Jodmethyl wurden zwei Tage im Rohr auf 100° erhitzt. Nach dieser Zeit war die Umsetzung vollständig und das Jodmethylat im Rohr auskristallisiert. Aus 1 g Pyrazol wurden 2,3 g Jodmethylat erhalten. Die Reinigung erfolgte durch Lösen in absol. Alkohol und Fällen mit absol. Äther. Das Jodmethylat ist ein weißes Pulver vom Schmp. 80°—81°.

0,0945 g Sbst.: 3,6 ccm, n/10 $AgNO_3$. $C_8H_{13}N_2J$.
Ber.: 48,1 % J. Gef.: 48,3 % J.

Spaltung des Jodmethylates.

1,5 g Jodmethylat lieferten bei der Spaltung 0,6 g Spaltungsprodukt. Es wurde in das Pikrat verwandelt, indem man 1,1 g Pikrinsäure in 10 ccm Äther zugab. Es fiel sofort ein Pikrat vom Schmp. 169° aus, das aus Methylalkohol umkristallisiert, bei 172° schmolz und durch den Mischschmelzpunkt als das 1,5-Dimethyl-pyrazol erkannt wurde. Ausbeute: 1 g.

Beim Eindampfen der Mutterlauge auf $^1/_3$ erhielt man ein Pikrat vom Schmp. 76°, das nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 78°—79° schmolz und das Pikrat des 1-Allyl-3-methyl-pyrazols war. Ausbeute: 0,1 g.

In der Mutterlauge wurde noch Pikrinsäure gefunden.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Marburg im April 1925 begonnen und im Juni 1926 abgeschlossen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimen Regierungrat

Professor Dr. phil. K. v. Auwers,

unter dessen Leitung die Arbeit entstand, für die liebenswürdige Unterstützung bei ihrer Ausführung und das mir jederzeit bewiesene Wohlwollen meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Johann Heinrich Konrad gen. Kurt Bähr, wurde am 29. Juli 1903 zu Kassel geboren als Sohn des Kaufmanns Justus Bähr und seiner Ehefrau Lina, geb. Faber.

Von Ostern 1910 bis Ostern 1913 besuchte ich die Städtische Vorschule I meiner Vaterstadt, bestand Ostern 1913 die Aufnahmeprüfung der Oberrealschule I und verließ letztere Ostern 1922 mit dem Zeugnis der Reife unter Befreiung von der mündlichen Prüfung.

Von S.S. 1922 bis einschließlich S.S. 1926 studierte ich in Marburg Chemie. Das erste Verbandsexamen bestand ich am 31. Januar 1924, das zweite am 13. März 1925.

Ich besitze die preußische Staatsangehörigkeit.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren

v. Auwers, Strecker, Thiel, Weigel, Schaefer, Reißert, Krollpfeiffer, Ziegler.

Ihnen allen danke ich an dieser Stelle herzlichst.